Katalytische Wirkungen kolloidaler Metalle der Platingruppe.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

ACAD. LAND BAU BIBL.

vorgelegt von

Wilhelm Hartmann
aus Oberkotzau.

Tag der mündlichen Prüfung: 9. März 1910.

Erlangen 1910.
Druck der Univ.-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

228

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät zu Erlangen.

Referent: Herr Professor Dr. C. Paal.
Dekan: Herr Geheimrat Professor Dr. Luchs.

Einleitung.

Ein Rückblick auf die Entwicklungsgeschichte der Chemie zeigt, dass die Lehre von den Berührungserscheinungen — der Kontaktchemie — infolge der scheinbaren Regellosigkeit in ihren Erscheinungen lange Zeit getrennt von der eigentlichen Chemie behandelt wurde. Aus dem gleichen Grunde war die Auffassung von ihrem Wesen bei den einzelnen Forschern auch eine verschiedene und erst die aus der Arbeit eines Jahrhunderts gesammelten Erfahrungen ermöglichten den Forschern der Neuzeit eine genauere Erklärung der katalytischen Erscheinungen.

So schrieb der Anfang des 15. Jahrhunderts lebende Paracelsus, da ihm die damalige Entwicklungsstufe der Chemie einen genaueren Einblick versagte, die Vorgänge im Tier- und Pflanzenkörper — die fast nur durch Kontaktwirkungen zustande kommen — einer besonderen Kraft, der vis vitalis, zu.

Die eigentliche Geschichte der Kontaktchemie beginnt erst im 19. Jahrhundert mit den Beobachtungen von Désormes und Clément[1]) (1806) bei der Schwefelsäurebildung; beide stellten zuerst den Gedanken eines „Überträgers“ — hier des Stickoxyds, das den Sauerstoff aus der Luft an die schweflige Säure vermittelt —

1 Anal. de Chimie 59. 329. 1806.

auf, liessen aber die Frage, warum eine Reaktionsbeschleunigung eintrete, offen.

Ein weiterer Fall von Kontaktwirkung ist die 1811 von Kirchhoff[1]) entdeckte Zuckerbildung beim Kochen von Stärke mit verdünnter Schwefelsäure; auch dieser Forscher stellt wohl fest, dass sich bei der genannten Reaktion kein Gas entwickle, auch die Schwefelsäure in keiner Weise verändert werde, überliess jedoch, ebenso wie Biot und Persoz[2]) (1833), die Aufklärung dieser Vorgänge der Zukunft. Einige Jahre später stellte Kirchhoff auch noch die Analogie der Verzuckerung der Stärke durch Säuren mit der schon 1785 von Irvine beobachteten Verzuckerung von Stärke durch wässerigen Malzauszug bezw. durch das von Persoz und Payen[2]) entdeckte Ferment Diastase fest.

In ähnlicher Weise erkannten 1839 Liebig und Wöhler den Zerfall des Amygdalins durch das Ferment Emulsin, wie auch die Abhängigkeit desselben von der Menge des verwendeten Wassers; gleichzeitig verglichen sie diese Reaktion mit der Bildung des ätherischen Senföls und wiesen nach, dass das durch Alkohol fällbare Emulsin sich wieder in Wasser löst, ohne an Wirkungswert einzubüssen.

Weiteres, reiches Material brachte 1818 Thénard[3]) in seinen Untersuchungen über die „freiwillige“ Zersetzung des von ihm entdeckten Wasserstoffsuperoxyds durch die meisten Metalle — besonders in feinverteiltem Zustande —, gewisse andere Elemente und Verbindungen, frisches Fibrin etc.

---

1) Ostwald, Dekanatsprogramm, Leipzig 1898.
2) Annal. chim. Phys. 53. 73. 1833.
3) Mem. de l'Acad. des Sc. 3. 385. 1818.

Fünf Jahre später zeigten Thénard und Dulong[1]), dass alle Metalle, ja auch Körper wie Glas, Bimsstein, Kohle, Bergkrystall bei erhöhter Temperatur beschleunigend auf die Vereinigung des Knallgases zu Wasser wirken und dass mit der feineren Verteilung des Metalls auch die beschleunigende Wirkung zunehme; Thénard wies auch nach, dass das katalytische Vermögen eines Platindrahtes durch Eintauchen desselben in Quecksilber, wie auch durch einen schnellen Gasstrom von Luft, Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlensäure in fünf Minuten zerstört werde, dass ferner die zersetzende Wirkung derartiger Körper wie Au, Pt auf H_2O_2 in saurer Lösung aufgehoben werde, in neutralisierter Lösung wieder eintrete, in alkalischer Lösung sogar eine Steigerung erfahre, endlich durch zugesetzte Kohlensäure, Borsäure nicht aufgehoben werde. Thénard vermutete bei diesen Vorgängen die Einwirkung der Elektrizität und begnügte sich damit, ähnliche Erscheinungen wie die Umwandlung des Zuckers in Kohlensäure und Alkohol, die Zersetzung des Ammoniaks durch glühende Metalle zum Vergleiche heranzuziehen; indessen erklären Dulong und Thénard, dass „sie von der Mehrzahl der von ihnen beobachteten Erscheinungen nicht Rechenschaft zu geben wüssten, wenn sie dieselben auf rein elektrischen Ursprung zurückführen wollten."

Auch die Entdeckungen von Humphry Davy am Platin und Palladium bei der Konstruktion seiner bekannten Sicherheitslampe, die Versuche von Edm. Davy[2]) gelegentlich der Herstellung und Beschreibung des von ihm durch Reduktion hergestellten, jedoch nicht als

---

1) Annal. phys. chim. 24. 380. 1823.

2) Phil. Mag. 56. 330. 1820.

„Mohr“ erkannten Platins, sowie die bald folgenden, berühmten Beobachtungen Döbereiners[1]) blieben wissenschaftlich vorerst ohne weiteres Ergebnis. Döbereiner bemerkt am Schlusse seiner Abhandlung, dass „das ganze Phänomen als ein elektrisches betrachtet werden müsse, dass das Wasserstoffgas mit dem Platin eine elektrische Kette bilde, in welcher ersteres das Zink repräsentiert —.“

1824 fand auch W. Henry[2]), als er sich mit Versuchen beschäftigte, welche die Einwirkung von in Tonkugeln verteiltem Platinschwamm auf Gasgemenge betrafen, dass Erhitzen auf höhere Temperatur die Reaktionsfähigkeit beschleunige.

Im gleichen Jahre kamen Fusinieri und Bellani[3]) mit einer Art Verdichtungstheorie, welche später Faraday in den Poggend. Ann. 167 erwähnt und der zufolge „das Platin auf seiner Oberfläche eine unausgesetzte Erneuerung von konkreten Lamellen der brennbaren Gase oder Dämpfe bewirke und letztere in einer Art „Entstehungszustand“ sich befänden, der ihnen bei niedrigerer Temperatur die Verbindung mit Sauerstoff ermögliche.“

1829 stellte Just. Liebig[4]) bei einer genauen Untersuchung des Platinmohrs eine Theorie der Berührungserscheinungen auf, nach welcher „ebenso wie beim pyrophorischen, feinverteilten Eisen durch latente Wärme besitzenden Sauerstoff, auch im Platinschwarz (-schwamm) durch die blosse Verdichtung des Wasserstoffs Wärme frei wird“; Liebig vergleicht die hiebei

1) Schweigger Journ. f. Chem. u. Phys. 38. 321. 1823.
2) Phil. Mag. 65. 269. 1825.
3) Giornale di fisica 1825. T. 8. p. 259.
4) Poggend. Annal. d. Phys. u. Chem. 17. 110.

geleistete Arbeit mit dem Drucke, den eine Kompressionsmaschine bei der Verdichtung eines Gases leistet.

Einige Jahre später untersuchte M. Faraday[1]) gelegentlich der Konstruktion eines Volta-Elektrometers eingehend das Vermögen der Platinmetalle, Gase zu verbinden. Im Laufe seiner klassischen Untersuchungen kommt Faraday zu dem Schluss, dass die Ursache der Erscheinungen das Verdichtungsvermögen sei, welches alle festen Körper den Gasen gegenüber zeigen; er führt diese Wirkung nicht auf einen besonderen, vorübergehenden elektrischen oder anderen Zustand wie Porosität, Dichtigkeit, Politur zurück, sondern allein auf eine „vollkommen saubere, metallische Oberfläche des Platins" (bezw. Katalysators). An zitierter Stelle schildert Faraday den Vorgang der Knallgaskatalyse in einer auch heute noch ganz annehmbaren Auffassung. Faraday beobachtete ferner, dass Platinplatten schon durch blosses Liegen an der Luft infolge Verdichtung fremder Stoffe auf ihrer Oberfläche bald beschmutzt würden und dadurch an Wirkungswert einbüssten; eine solche Verunreinigung mache sich kenntlich durch geringere Benetzbarkeit des Katalysators mit Wasser wie durch abgeschiedene Metallhäutchen. Ausserdem untersucht Faraday die verzögernde und hemmende Wirkung von Äthylen, Kohlenstoff, Kohlenoxyd, Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff, Kohlensäure, Äthan und Äther auf die Knallgaskatalyse, bei welcher Gelegenheit er diese Wirkungen, falls die hinzugeführten Gase zur Oberfläche des Katalysators in abhängiger Beziehung stehen, unter Hinweis auf Grahams und Mitchells (1829, 1831) Versuche in unmittelbaren Zusammenhang mit der Diffusions-

---

1) Annal. d. Chem. u. Physik 33. 149. 1834.

geschwindigkeit durch verschiedene, poröse Körper brachte, eine Vermutung, der Ostwald später wenig Aussicht auf Bestätigung zuerkennt.

Um die gleiche Zeit (1834) erweiterte Mitscherlich durch einen klassisch gewordenen Versuch, nämlich die Ätherbildung aus Schwefelsäure, Alkohol und Wasser, den Begriff der Kontaktwirkung, ohne jedoch weitere Erklärungsversuche zu geben.

Nun unternahm es Berzelius[1]) alle diese Tatsachen zusammenzufassen und — wie schon früher J. C. C. Schrader[2]) — planmässige Vergleiche aufzustellen zwischen den Kontaktwirkungen der anorganischen und jenen der organischen Natur. Zur Erleichterung weiterer Forschungen führte er, „solange der gegenseitige Zusammenhang zwischen den Beziehungen der Materie verborgen bliebe“ für derartige chemische Kräfte den Namen „Katalytische Kraft“ und für derartige Zersetzungen das Wort „Katalyse“ ein. Nach Berzelius scheint „erstere darin zu bestehen, dass Körper durch ihre blosse Gegenwart und nicht durch ihre Verwandtschaft die bei dieser Temperatur schlummernden Eigenschaften zu erwecken vermögen, sodass zufolge derselben in einem zusammengesetzten Körper die Elemente sich in solchen anderen Verhältnissen ordnen, durch welche eine grössere, elektrochemische Neutralisierung hervorgebracht wird.“ Besonders Liebig[3]) widersprach der Auffassung des Berzelius, indem er „die Ursache, durch deren Wirkung die Metamorphosen und Zersetzungserscheinungen wie Verwesung, Fäulnis, Gärung, Vermoderung hervorgerufen werden, als die Fähigkeit

1) Berzel. Jahresber. 237. 1837.
2) Schweigg. Journ. f. Chem. u. Phys. 4. 108. 1812.
3) Liebigs Annal. 30. 241 u. 263. 1839.

bezeichnete, welche ein in Zersetzung oder Verbindung d. h. in chemischer Aktion begriffener Körper besitzt, in einem anderen ihn berührenden dieselbe chemische Tätigkeit hervorzurufen oder ihn fähig zu machen, dieselbe Veränderung zu erleiden, die er selbst erfährt", eine Ansicht, die in der Neuzeit bekanntlich Eduard Buchner durch das Experiment widerlegt hat. Mit Berzelius fand die weitere Erforschung der katalytischen Erscheinungen auf längere Zeit ihren Abschluss.

In der Folgezeit stellte vor allem Schönbein[1]), die Arbeiten im Sinne des Berzelius'schen Programms fortsetzend, umfangreiche Versuche an, wobei er auch wie Thénard sich des leicht zersetzlichen Wasserstoffsuperoxyds bediente; Schönbein, der die Platinkatalyse des H_2O_2 als „das Urbild aller Gärungen" bezeichnete, gelangt zu dem allgemeinen Ergebnis, dass alle organischen Fermente ebenso wie die anorganischen Fermente (z. B. Pt, Au, Ag, Ir u. a.) H_2O_2 zu zerlegen und eine Reihe anderer katalytischer Reaktionen hervorzurufen imstande sind, eine Tatsache, die sich auch durch die Arbeiten späterer Forscher wie Hüfner, C. Ludwig, Saussure, Pasteur, Hoppe-Seyler, Deville und Debray, O. Sulč, Jorrissen, Jacobson, Gerner, Buchner u. a. bestätigte.

Schon durch die Versuche Wilhelmys 1850 und Berthelots 1862, besonders aber durch die Arbeiten von Guldberg und Waage 1867, van 't Hoff 1884, Ostwald und Arrhenius wurde gezeigt, welch wesentliche Rolle der Zeit bei der Beurteilung und Messung chemischer Vorgänge zukomme. Wie einst Berzelius 1836 eine allgemeine Definition der Katalyse gegeben

1) Journal f. pr. Chem. 75/97; 89/344; 89/32 u. 325.

hatte, so bezeichnete jetzt Ostwald[1]) (1891) auf Grund der gesammelten, experimentellen Erfahrungen die Katalyse „als die Beschleunigung oder Verzögerung eines vorhandenen chemischen Vorganges durch die (blosse) Gegenwart eines fremden Stoffes; letzterer (der Katalysator), bleibt dabei unverändert und wirkt schon in verhältnismässig sehr geringer Menge."

In den letzten Jahrzehnten erschienen weiterhin zahlreiche Arbeiten, in welchen das Studium der anorganischen wie der organischen Fermente durch sehr geeignete und vervollkommnete Methoden weitergeführt wurde und unter denen als besonders hieher gehörig zu erwähnen sind die Untersuchungen von M. P. de Wilde[2]) über Äthanbildung aus Äthylen, M. Traube[3]) über Aktivierung des Sauerstoffs, Bredig[4]) und seiner Schüler über den beschleunigenden Einfluss kolloidaler Metallsole (Pt, Au) auf die Zersetzung des Wasserstoffperoxyds.

Nachdem es ferner C. Paal[5]) gelungen war, mit protalbinsaurem Natrium als Schutzkomponente hochprozentiges Palladium in fester, haltbarer Form darzustellen, erschienen in ununterbrochener Folge eine Reihe weiterer Arbeiten, in welchen die Eigenschaften des kolloidalen Palladiums studiert wurden, so von C. Paal und Amberger[6]) über Darstellung des kolloidalen

---

1) Ostwald, naturw. Rundschau 16. 42. 43. (1901).

2) Ber. d. chem. Ges. **7**. 352. (1874).

3) Ber. d. chem. Ges. **15**. a. 222. 659. 742. b. 2325. 2421. 2854. (1882); **16** a. 123. 463. 1201. (1883); **17** b. 1894 (1885); **19**. c. 821. (1887); **21**. a. 1496. c. 378 (1889).

4) Zeitschr. f. physik. Chem. 31. 258; 37. 323.

5) Ber. d. chem. Ges. **35**. b. 2195. (1902).

6) Ber. d. chem. Ges. **37**. a. 132 (1904); 38. a. 1406; 38. a. 526 (1905).

Palladiums und anderer kolloidaler Metalle der Platingruppe, über Aktivierung des Wasserstoffs durch kolloidales Palladium, ferner über die Reduktion des Nitrobenzols zu Anilin mittels des nach C. Paal dargestellten Palladiumwasserstoffhydrosols. C. Paal und J. Gerum[1]) berichten über Aktivierung des Wasserstoffs durch kolloidales Palladium, Platin, Iridium, Silber, Osmium, über das Verhalten des kolloidalen Palladiums bezw. Platins gegen Gasgemische von Stickoxyd und Wasserstoff, bezw. Stickoxyd und Ammoniak, sowie über das Absorptionsvermögen von kolloidalem Palladium, Platin, Iridium und Osmium gegenüber Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlenoxyd; endlich gelang es den Genannten auch mittels des nach C. Paal dargestellten flüssigen Palladiumwasserstoffhydrosols eine Reihe organischer Verbindungen in Reaktion zu bringen. Die Kohlenstoffbindung C=C bei Zimtsäure, Zimtsäureestern, Fumar- und Maleinsäure, sowie der Rest —C=N—OH im Benzaldoxim wurden hydriert und die Aldehyd-, Nitro- und Nitrilgruppe verschiedener organischer Verbindungen reduziert.

Im Anschlusse hieran folgte eine Arbeit von C. Paal und K. Roth[2]), welche die Reduktion ungesättigter Fettsäuren zum Gegenstand hatte: so gelang auf diese Weise die Reduktion der Ölsäure, einer Reihe von Fetten wie Rizinusöl, Olivenöl, Lebertran, Croton-, Sesam-, Baumwollsamen-, Leinöl, Butter, Schweinefett und Oleomargarine.

1) Ber. d. chem. Ges. **40**. 2. 2209 (1907); **41**. 818. 2273 (1908), Gerum, Katal. Wirkungen kolloidaler Metalle der Platingruppe, Inaug.-Dissert., Erlangen 1908.

2) Ber. d. chem. Ges. **41**. 2282 (1908) **42**. 1541 (1909).

Bevor ich die letztgenannten Arbeiten, deren Fortsetzung mir von Herrn Prof. Dr. C. Paal empfohlen wurde, weiterführte, stellte ich zunächst die für die Versuche nötigen Palladiumpräparate her und bestimmte den Prozentgehalt sowie das Absorptionsvermögen derselben für Wasserstoff.

Vorliegende Arbeit zerfällt in folgende Abschnitte:

1) Darstellung der verwendeten Palladiumpräparate.
2) Die Knallgaskatalyse mit kolloidalem Palladium.
3) Verhalten des kolloidalen Palladiums bei Gegenwart von Kohlenoxyd und Wasserstoff.
4) Die Reduktion des Äthylens durch Wasserstoff bei Gegenwart von kolloidalem Palladium.
5) Die stufenweise Reduktion der Phenylpropiolsäure.
6) Die gasvolumetrische Bestimmung des Wasserstoffs durch katalytische Absorption.

I. Herstellung der Palladiumpräparate.

Bei den nachfolgenden Versuchen bediente ich mich des — nach der von C. Paal[1]) angegebenen Methode — mit protalbinsaurem Natron als Schutzkomponente hergestellten Palladiumhydrosols.

Behufs Darstellung desselben wurde 1 gr nach C. Paal[2]) frisch hergestellten protalbinsauren Natrons in 50 gr Wasser, dem 10 Tropfen Natronlauge zugesetzt waren, durch Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst und zu der abgekühlten Flüssigkeit eine wässerige Lösung von 1,67 gr Palladiumchlorür (= 1.00 gr Pd) hinzugemischt. Alsdann wurde mit Hydrazinhydratlösung tropfenweise vorsichtig reduziert, bis der Farbenumschlag der gelbrotbraunen, kolloidalen Palladiumhydroxydullösung in die tiefschwarzbraune der Palladiumhydrosollösung ein völliger war und sich auf weiteren Zusatz von Hydrazinhydrat keine Stickstoffentwicklung mehr zeigte. Die so erhaltene Lösung des kolloidalen Palladiums wurde nun gegen Wasser — anfangs unter täglichem Zusatz von einigen Tropfen Natronlauge dialysiert. Bei täglich zweimaligem Wasserwechsel war z. B. bei Präparat IV eine Lösung von 3 gr kolloidalen Palladiums nach 8 Tagen völlig salzfrei. Hierauf wurde in dünnwandigen, niedrigen Glasschalen von der Form der

1) Ber. d. chem. Ges. 35. 2195. (1902).
2) Ber. d. chem. Ges. 37. 132. (1904).

Kristallisationsschalen auf schwach siedendem Wasserbade vorsichtig eingeengt; bei dieser Operation wurden halbstündlich einige Tropfen 1 % Natronlauge enthaltende Ammoniakflüssigkeit zugegeben, um die bei der Verbrennung des zur Heizung des Wasserbades benützten Leuchtgases entstehende schweflige Säure durch Neutralisation unschädlich zu machen. Die zuletzt dickliche, tief schwarzbraune Flüssigkeit wurde endlich zur Entfernung des Lösungswassers im Vakuum über conc. Schwefelsäure vorsichtig weiterbehandelt und, nachdem sich das Palladiumhydrosol in Form schwarzer, dünner Lamellen vom Glasboden abgelöst hatte, bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Bei den auf diese Weise hergestellten Palladiumpräparaten wurde nun der Prozentgehalt an Palladium und das Aufnahmevermögen für Wasserstoff festgestellt. Der schon vorher vom festen Sol, sowie der bei Bereitung der Lösung vom flüssigen Sol des Palladiums absorbierte Sauerstoff (der Luft) wurde hiebei nicht mit in Rechnung gezogen, wohl aber der in 10 ccm Wasser gelöste Wasserstoff in Abzug gebracht (100 T. Wasser lösen bei 14° 1,9 T. H). Die Dichte des Palladiums wurde zu 11,9, sein Volumen = 1 angenommen. Der zu den Versuchen benützte Wasserstoff wurde aus Zink und verdünnter Schwefelsäure entwickelt und zur Entfernung etwa vorhandener Antikatalysatoren (AsH_3, PH_3, H_2S) nacheinander durch Waschflaschen geschickt, die mit verdünnter Natronlauge, Kaliumpermanganat- und Silbernitratlösung beschickt waren.

Präparat I. 1,67 gr Palladiumchlorür (= 1,00 gr Pd) wurden nach der beschriebenen Methode in kolloidales Palladium verwandelt. Der Prozentgehalt — gefunden durch Glühen und Auslaugen einer abgewogenen Menge mit dest.

Wasser — betrug 67,00 % Pd. Zur Bestimmung des Absorptionsvermögens wurden 0,0746 gr kolloidales Pd (= 0,05 gr Pd) in 10 ccm Wasser gelöst und in eine, eine abgemessene Menge Wasserstoff sowie Quecksilber als Sperrflüssigkeit enthaltende Winkler-Hempelbürette eingesaugt:

Anfangsvol.: 63,8 ccm H (20° 747 mm)
red.: 56,9 ccm H (0° 760 mm)
Endvol.: nach 17 h: 63,8 ccm H (21° 746 mm)
red.: 56,5 ccm H (0° 760 mm)

Demnach waren nur 0,4 ccm (korr.) Wasserstoff absorbiert worden.

Der Versuch wurde mit der nämlichen Lösung, jedoch mit einer neuen Füllung Wasserstoff wiederholt, da nach der Beobachtung von C. Paal und Gerum[1]) die Verwendung neuen Wasserstoffs die katalytische Fähigkeit wieder auszulösen vermag:

Anfangsvol.: 55,8 ccm H (21° 741 mm) red. 49,4 ccm H
Endvol. nach 46 h: 53,8 ccm H (18° 749 mm) red. 48,4 ccm H

Bei diesem Versuch waren also im Vergleiche zum vorhergegangenen 0,6 ccm H mehr (zus. 1,0 ccm red.) absorbiert, ein Umstand, der annehmen liess, dass die katalytische Fähigkeit des Palladiums durch einen Antikatalysor nahezu aufgehoben war.

Da nun bei den erwähnten zwei Versuchen die kolloidale Palladiumlösung sich mit dem Quecksilber in unmittelbarem Kontakt befand und eine Einwirkung des Quecksilbers auf die Wirksamkeit des Palladiums vermutet wurde, so wurde mit einer frisch bereiteten Palladiumlösung ein dritter Versuch in der Weise angestellt, dass das Kapillarröhrchen der mit einer abge-

---

1) Gerum, katal. Wirkungen kolloidaler Metalle der Platingruppe, Inaug.-Dissertation, Erlangen 1908 (pag. 67, 90).

messenen Menge Wasserstoff gefüllten Gasbürette durch einen starkwandigen, innen paraffinierten, englumigen Gummischlauch mit dem — bereits von C. Paal und Gerum[1]) beschriebenen — gleichfalls Wasserstoff enthaltenden Schüttelrohr verbunden wurde; die beiderseits aufsteigenden, je durch Glashahn verschliessbaren Gaszuleitungsrohre des letzteren waren so nach aussen abgebogen, dass das Schüttelrohr, in den Ring eines Stativs eingehängt, bequem mit einer Hugershoff'schen Schüttelvorrichtung verbunden werden konnte. In diesen so vorbereiteten Apparat bezw. in das Schüttelrohr wurden nun 10 ccm einer wässerigen Lösung kolloidalen Palladiums eingesaugt, welche 0,0746 gr koll., 67,0 % Palladiums (= 0,05 gr Pd) enthielt. Es wurden absorbiert:

Zeit in Min.:	3	5	9	11	21	26	39	113	150	360
abs. ccm H:	1,2	2,6	4,0	4,2	4,6	5,2	6,4	6,8	7,4	7,5

(18° 749 mm)

Demnach wurden 6,8 ccm — 0,2 ccm (in 10 ccm Palladiumflüssigkeit gelöst) = 6,60 (red. 0° 760 mm) ccm Wasserstoff zur Absorption verbraucht, auf 1 Vol. Palladiumhydrosol also 1570,8 Vol. Wasserstoff.

Präparat II: Aus 1,8 gr Palladiumchlorür (= 1,079 Pd) wurden nach dem gleichen Verfahren 2,118 gr eines 68,22 prozentigen, kolloidalen Palladiums hergestellt. Die Aufnahmefähigkeit für Wasserstoff wurde ebenfalls im Schüttelrohr festgestellt und zwar mit einer Lösung von 0,0733 gr kolloidalen Palladiums (= 0,05 gr Pd) in 11,2 ccm Wasser:

Zeit in Min.:	2	4	20	45	56	960
abs. ccm H:	0,7	1,7	2,1	2,3	2,7	3,2

(18° 730 mm)

1) Ber. d. chem. Ges. 41. 813. 1908.

Mithin wurden 2,4 ccm H — 0,2 ccm (gelösten) H = 2,2 ccm H (red. 0° 760 mm) aufgenommen, von 1 Vol. Palladiumhydrosol 523 ccm Wasserstoff.

Präparat III: In gleicher Weise wurden aus 5,01 gr Palladiumchlorür (= 3,0 gr Pd) 6,8475 gr 67,36 % kolloidalen Palladiums gewonnen und zur Feststellung seiner Aufnahmefähigkeit für Wasserstoff 0,0742 gr desselben (= 0,05 Pd) in 10 ccm Wasser gelöst im Schüttelrohr mit einer abgemessenen Menge Wasserstoff zusammengebracht:

Zeit in Min.:	3	28	132	
abs. ccm H:	1,4	2,0	2,6	(14° 724,5 mm)

Nach Absorption von 2,3 ccm H (korr.) — 0,2 ccm (gelöst.) H = 2,1 ccm H (korr.) war Volumkonstanz eingetreten. Auf 1 Vol. Pd treffen in diesem Falle 499,8 Vol. H. Bemerkenswert ist, dass bei einem zuerst in der Bürette angestellten Absorptionsversuch dieselbe Lösung von Palladiumpräparat III nur 1,8 ccm H — 0,2 ccm H = 1,6 ccm H aufgenommen hatte.

Präparat II und III zeigen gegenüber Präparat I eine bei weitem geringere Aufnahmefähigkeit für Wasserstoff, die jedenfalls durch die Art und Weise der Darstellungsweise bezw. des Trocknungsprozesses bedingt ist.

Zu den letzten Versuchen verwendete ich ein von der Firma Kalle in Biebrich a/Rh. dargestelltes, besonders rasch katalysierendes Präparat, das schon nach 20 Min. die Gesamtmenge von 881,8 Vol. H auf 1 Vol. Pd aufgenommen hatte; 0,163 gr desselben (= 0,1 Pd) hatten bei 18,5° und 741,5 mm Druck 8,3 ccm H (korr. = 7,41 ccm) absorbiert.

Adsorptionsvermögen der verwendeten Palladiumpräparate für Wasserstoff:

Präparat	Prozentgehalt an Pd	Gewicht der Substanz	darin enthaltenes Pd gr	absorb. ccm H red. 0° 760 mm	Vol. H auf 1 Vol. Pd
I.	67,00	0,0746	0,05	6,55	1571
II.	68,22	0,0733	0,05	2,4	523
III.	67,36	0,0742	0,05	2,1	500
IV. („Kalle“)	61,33	0,163	0,1	8,3	882

II. Die Knallgaskatalyse mit kolloidalem Palladium.

Die Eigenschaft des vom metallischen Palladium absorbierten Wasserstoffs, sich mit dem Sauerstoff der Luft zu Wasser zu verbinden, ist besonders durch die Untersuchungen von Graham, Döbereiner, Davy und Faraday (l. c.) festgestellt worden. G. Bredig und C. Ernst[1]) beschrieben ferner die Katalyse des Knallgases durch kolloidales Platin.

Es war nun von Interesse, das Verhalten des nach dem Verfahren von C. Paal und C. Amberger (l. c.)

1) Phys. Ber. **36**. 266; **37**. 1901.

und C. Paal und J. Gerum[1]) dargestellten, festen und flüssigen Sols des Palladiumwasserstoffs, das ebenfalls unter dem Einfluss des Luftsauerstoffs in Palladiumsol und Wasser zerfällt, gegenüber Knallgas bezw. Gemischen von H und O festzustellen.

Bei den Versuchen benützte ich die flüssigen Hydrosole der eingangs hergestellten und beschriebenen, getrockneten Präparate von kolloidalem Palladium mit einem Gehalte von 68,22, 67,36, 67,00 Prozent sowie ein von der Kalle'schen Fabrik in Biebrich a/Rh. hergestelltes Präparat mit einem Prozentgehalt von 61,33.

Der erste Versuch wurde in der Quecksilber als Sperrflüssigkeit enthaltenden Gasbürette ausgeführt, die übrigen Versuche in dem von C. Paal und J. Gerum (l. c.) beschriebenen, mit einer Gasbürette verbundenen Schüttelrohr, das durch die Hugerhoff'sche Vorrichtung in Schüttelbewegung versetzt werden konnte. Die an der Gasbürette in bestimmten Zeitabschnitten beobachteten Volumabnahmen entsprachen der Menge des durch die übertragende Einwirkung des Palladiumhyrosols aus je 2 Raumt. H und je 1 Raumt. O gebildeten Wassers, welches bei der herrschenden Zimmertemperatur sofort in den flüssigen Aggregatszustand überging. Das Knallgas bereitete ich durch Mischen von 2 Raumt. gereinigten, aus Zink und Schwefelsäure entwickelten Wasserstoffs und 1 Raumt. käuflichen Bombensauerstoffs. Doch wurde das genaue Mischungsverhältnis 2 : 1 — wie die Analysen der am Ende der Versuche zurückgebliebenen Gasreste zeigten — nur annähernd erreicht, da das

---

1) Ber. d. chem. Ges. **41**. 805. 1908.

Sperrwasser schwierig luftfrei verwendet werden konnte (vgl. Stock [1])).

Es ergab sich hierbei das überraschende Resultat, dass bei den Präparaten eigener Herstellung die Knallgaskatalyse insoferne von der Norm abweicht, als die Wasserbildung bei Anwesenheit von überschüssigem Wasserstoff viel rascher verläuft als bei normalem Knallgas oder überschüssigem Sauerstoff, während bei dem Kalle'schen Präparat das Optimum der Wasserbildung erreicht war, sobald normales Knallgas vorhanden war, dasselbe jedoch abnahm, sobald das Verhältnis des H bezw. des O über das normale hinausging.

Der verwendete Sauerstoff wurde zuvor durch Absorption in der mit alkalischer Pyrogallollösung gefüllten Gaspipette analysiert und enthielt 96,5 Vol.-Proz. O und 3,5 Vol.-Proz. N.

I. Versuch: Der Inhalt zweier Gasbüretten, in welchen über ausgekochtem Wasser 40 ccm H bezw. 20 ccm O (17° 733 mm) abgemessen worden waren, wurde in die mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit gefüllte Versuchsbürette übergeleitet und hierauf unter Vermeidung von Luftzutritt eine bereits 3 Tage alte Lösung von 0,088 gr eines 68,22 proz., kolloidalen Palladiums (= 0,06 gr Pd) in 10 ccm Wasser eingesaugt. In der horizontal gelegten, mässig geschüttelten Bürette verlief den Ablesungen zufolge die Katalyse in folgender Weise:

Zeit in Min.:	1	2	4	7	14	15,5	18,5
katal. Knallgas in ccm:	0,8	1,3	1,6	4	5,8	6,8	7,6
Zeit in Min.:	23,5	30	35	40	58	68	
katal. Knallgas in ccm:	8,5	11,6	11,8	13,7 (17° 733 mm)	15	15,8	

1) Ber. d. chem. Ges. **39**. 3389. (1906).

Von der 15. bis 25. Minute, ferner von der 68. Min. ab — über Nacht — blieb die Bürette in Ruhe. Nachdem am nächsten Tage durch das Verschwinden von 45,3 ccm in Wasser umgebildetem Knallgas ein starkes Vakuum entstanden war, wurde trotz $2^3/_4$ stündigen, zeitweiligen Schüttelns nur noch eine Volumabnahme von 0,8 ccm erzielt. Die Analyse des in der Bürette noch vorhandenen Gasrestes von 14 ccm (unkorr.) ergab 3,8 ccm Sauerstoff, 8,8 ccm Wasserstoff und 1,4 ccm Stickstoff. Da in 20 ccm des käuflichen Sauerstoffs 0,7 N enthalten sind, so mussten die übrigen 0,7 ccm N neben den dazu gehörigen 0,175 ccm O als Luft teils im Wasserstoff, teils an den Wänden der Gasbürette absorbiert vorhanden gewesen sein oder auch dem Sperrwasser der 2 Messbüretten entstammen. Der Umstand, dass der im Gasrest noch vorhandene Wasserstoff sich mit 1,2 ccm im Überschuss gegen Sauerstoff befand — also weitere Katalyse noch möglich war —, lässt die Vermutung zu, dass während der Nacht — begünstigt durch das entstehende Vakuum — das im unmittelbaren Kontakt mit der Palladiumflüssigkeit befindliche Quecksilber eine Lähmung bezw. Verunreinigung des Palladiums herbeigeführt hatte, die sich am andern Tage durch die nur noch sehr geringe katalytische Wirkung geltend machte.

Für die folgenden Versuche mischte ich das Knallgas in einem kleinen, mit ausgekochtem Wasser gefüllten Gasometer durch Einleiten von H und O im Verhältnis 2 : 1, wobei die Volumina der beiden eintretenden Gase mittelst des, in der Höhe des Sperrwasserspiegels aus einem englumigen Gummischlauche austretenden Wassers gemessen wurden. Um ferner die lähmende Einwirkung des Quecksilbers möglichst aufzu-

heben, wurden alle folgenden Versuche in dem mit einer Gasbürette verbundenen Schüttelrohre ausgeführt.

II. Versuch: Das in die Schüttelröhre gefüllte, ausgekochte Wasser wurde durch Knallgas verdrängt, die beiden Hähne des Schüttelrohrs geschlossen und dieses zuletzt mit der gleichfalls Knallgas und Quecksilber als Sperrflüssigkeit enthaltenden Gasbürette unter Vermeidung von Luftzutritt verbunden. Nach dem Einsaugen einer Lösung von 0,0733 gr eines 68,22 proz., kolloidalen Palladiums (= 0,05 Pd) begann auch sofort die Wasserbildung. Die von Zeit zu Zeit abgelesenen Volumverminderungen waren folgende:

Zeit in Min.:	2	3	5	7	10	15	17	23
katal. Knallgas in ccm:	1,4	2,8	4,2	5,6	7,2	9	10,2	11,2
Zeit in Min.:	27	32	38	43	48	51	65	
katal. Knallgas in ccm:	15,6	19,0	21	23,1	25,2	29,3	35,4	

(17^0 742 mm)

Der bis zur 65. Minute geschüttelte Apparat blieb über Nacht in Ruhe. Am nächsten Tage — innerhalb 17 Stunden — waren 94,2 ccm Knallgas in Wasser übergeführt worden. Nach Absorption von weiteren, nachgefüllten 66,8 ccm Knallgas wurde der Versuch unterbrochen.

Der letzte, wie auch der nächste Versuch waren ausgeführt worden, um zu prüfen, ob das im I. Versuch inaktiv gewordene, kolloidale, 68,22 proz. Palladium — bei räumlicher Trennung vom Quecksilber, also im Schüttelrohr — ebenfalls inaktiviert würde oder ob die Inaktivierung von einem im Schüttelrohr enthaltenen, unbekannten Antikatalysator herrührte.

III. Versuch: Ebenso wie bei Versuch II wurden 0,0733 gr des 68,22 proz., kolloidalen Palladiums (= 0,05 Pd) in 10 ccm Wasser gelöst und — zur Entfernung

von etwaigen Antikatalysatoren in dem mit Königswasser, Ammoniak und Wasser gereinigten Schüttelrohre mit Knallgas zusammengebracht. Auch hier war der Reaktionsverlauf keineswegs beeinträchtigt:

Zeit in Min.:	2	5	6	9	14	17	22	32
katal. Knallgas in ccm:	0,8	3,8	4,6	6,2	8,8	12,2	16,8	27,2
Zeit in Min:	42	53	63	72	82	93	102	112
katal. Knallgas in ccm:	38	46,6	55,2	64	66,1	67,9	69	70,3

(15° 742 mm)

IV. Bei diesem Versuch kam das 67,0 proz. Palladiumpräparat zur Verwendung. Eine Lösung von 0,0746 gr desselben (= 0,05 Pd) in 10 ccm Wasser wurde im Schüttelrohre mit Knallgas zusammengebracht. An der Gasbürette wurden folgende Ablesungen gemacht:

Zeit in Min.:	1	4	5	6	8	11	14	17
katal. ccm Knallgas:	0,6	2,8	3,4	3,6	6,2	7,2	8,2	9,3
Zeit in Min.:	20	23	26	29	32	35	38	41
katal. ccm Knallgas:	10,3	11,2	12,1	13	13,9	14,7	15,6	16,4
Zeit in Min.:	43	46	49	52	55	58	61	67
katal. ccm Knalllgas:	17	17,8	18,6	19,2	19,9	20,7	21,4	23,4
Zeit in Min.:	73	75	77	79	81	83	86	89
katal. ccm Knallgas:	24,2	25,6	26,6	28,2	29,2	30,4	33,4	35,9

Zeit in Min.:	92	95	98	
katal. ccm Knallgas:	38	40,4	41,7	(12° 741 mm)

Von der 2. bis 4., ferner von der 6. bis 8. Minute und von der 73. bis 95. Minute wurde geschüttelt, dann blieb das Schüttelrohr über Nacht in Ruhe. Da am nächsten Morgen ein starker, negativer Druck vorhanden sein musste, so wurde der eine Hahn des Schüttelrohrs vorsichtig unter Wasser geöffnet. Hierbei füllte sich das ungefähr 180 ccm fassende Schüttelrohr bis auf einen Gasrest

von 36 ccm. Nach der sogleich ausgeführten Analyse desselben, bei welcher ich 17,9 ccm O, 11,2 ccm H und 6,9 ccm N erhielt, ergiebt sich im Falle vollständiger Oxydation des Wasserstoffs ein reiner Überschuss von 12,3 ccm O.

V. Versuch: Wenn auch bei diesem Versuch die doppelte Menge des 67,0 proz. Palladiumpräparats (also 0,1492 gr = 0,1 Pd) zur Anwendung kam, so war doch nicht erwartet worden, dass die Wasserbildung mit solch ungewöhnlicher Geschwindigkeit verlaufen würde:

Zeit in Min.:	6	7	10	12	15	17	23
katal. ccm Knallgas:	25,8	27,4	34,8	42,2	50,0	61,2	79,4
Zeit in Min.:	29	32	34	37	39	42	
katal. ccm Knallgas:	97,8	109	121,6	136,2	143,8	158,4	

(17° 739 mm)

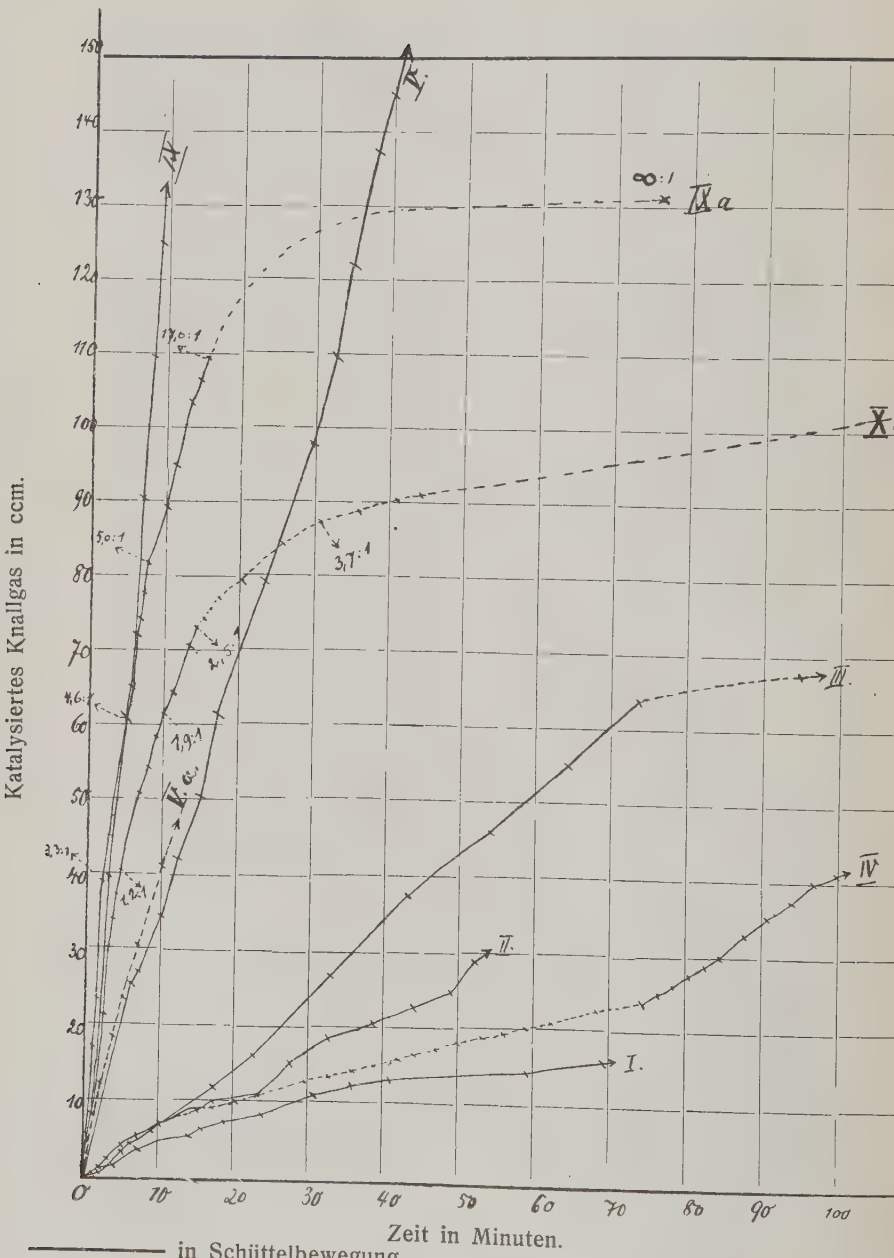
Das Schütteln des Apparates war hierbei nur in den drei, zum Nachfüllen der Gasbüretten mit Knallgas nötigen Pausen unterbrochen worden. Nach der 3. Füllung ging, wie aus den folgenden Ablesungen (cf. Fig. 1, Va) ersichtlich ist, die Katalyse auch in der Ruhe mit unverminderter Schnelligkeit vor sich:

Va. Zeit in Min.:	2	3,5	5	7	10
katal. ccm Knallgas:	12,8	19,0	24,8	31,0	41,4 (17° 739 mm).

Das hierauf sich selbst überlassene, unter Wasser getauchte Schüttelrohr wurde nach $1^1/_2$ Tagen vorsichtig geöffnet. Nach Ausgleich des Vakuums verblieb ein Gasrest von 28,6 ccm, der laut Analyse nur noch 28 ccm H und 0,6 ccm N enthielt. Das verwendete Knallgas enthielt demnach Wasserstoff in geringem Überschuss.

In Fig. 1 ist der Verlauf der Knallgaskatalyse sämtlicher Versuche graphisch dargestellt. Die Kurve von Versuch Va (Forts. von Vers. V) wurde, um Raum zu sparen, in der Figur im Ordinatenschnittpunkt begonnen. Die Versuche I, II, III (Verwendung von 68,22 proz. Palladium) weisen in der Reaktionsgeschwindigkeit bedeutende Unterschiede auf. Bei Versuch I verlief — infolge Einwirkung von Antikatalysatoren — die Wasserbildung am langsamsten. Auffallend verschieden sind trotz Anwendung gleicher Mengen desselben Palladiumpräparates und fortwährenden Schüttelns die Reaktionsgeschwindigkeiten von Versuch II und III; aus der Kurve des letzteren ist auch der Einfluss des Schüttelns auf die Reaktionsgeschwindigkeit zu ersehen. Den grössten Gegensatz bilden jedoch die Geschwindigkeiten von Versuch IV und V bezw. Va, bei welchen das 67,0 proz. Palladiumpräparat angewendet wurde. Obwohl in Versuch Va, der eigentlich nur die Fortsetzung von Versuch V bei ruhendem Apparat darstellt, im Gegensatz zu Versuch V nicht geschüttelt wurde, steigt dessen Kurve noch etwas steiler an wie jene von Versuch V. Bei Versuch V konnte man, da die doppelte Menge Palladium verwendet wurde, immerhin auch auf die doppelte Reaktionsgeschwindigkeit von Versuch IV rechnen, doch war letztere wider Erwarten fünfmal, bei Versuch Va sogar sechsmal so gross wie bei Versuch IV. Es wurde daher vermutet, dass die Ursache der so sehr verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten durch das Mischungsverhältnis von H und O bedingt sein könnte, zumal die Analysen der Gasreste ergeben hatten, dass bei Versuch IV der Sauerstoff, bei Versuch V der Wasserstoff in geringem Überschuss vorhanden war.

Zur Entscheidung dieser Frage wurden 2 weitere



——— in Schüttelbewegung.
..... in Ruhe.
* Volumkonstanz.

Fig. 1.

Versuche angeschlossen, deren Ergebnis die ausgesprochene Vermutung auch bestätigte:

VI. Versuch mit Sauerstoffüberschuss.

Wie bei Versuch II wurden Schüttelrohr (Inhalt: 175 ccm) und Gasbürette vorerst mit einer aus 2 Vol. H und 1 Vol. O bestehenden Knallgasmischung — laut Analyse bestehend aus 32,7% O, 66,0% H und 1,3% fremden Gasen — gefüllt, eine Lösung von 0,149 g eines 67,36 proz., kolloidalen Palladiums (= 0,1 g Pd) in 14 ccm Wasser in das Schüttelrohr eingesaugt und unter Schüttelbewegung der Verlauf der Katalyse des normalen Knallgases festgehalten:

Zeit in Min.:	6	11	16	21	26	31	36	41	46
katal. ccm Knallgas:	3	6,4	10,6	13,4	15,2	18,4	20,2	23	25,4

(11° 738 mm)

VI.a. Hierauf wurde die mit Knallgas gefüllte Bürette durch eine, mit reinem Sauerstoff gefüllte Bürette ersetzt und das Schütteln fortgesetzt. Die Ablesungen waren folgende:

Zeit in Min.:	5	10	13	18	23	28	38
katal. ccm Knallgas	1,2	2,8	6,0	9,2	12,8	16,7	20,1
Volumverh. von O:H	1:2					1.35:2	

Zeit in Min.:	48	58	68	78	83	
katal. ccm Knallgas	25,4	30,0	33	36	37,2	(11° 738 mm)
Volumverh. von O:H		1.7:2		1.9:2		

Das in den einzelnen Zeitabschnitten vorhandene Volumverhältnis von O:H liess sich, da der Rauminhalt der Schüttelröhre (175 ccm), das Volum der in ihr enthaltenen (14 ccm) Palladiumlösung, sowie die jeweilige Menge des in das Schüttelrohr eingetretenen, durch die Volumabnahme an der Sauerstoffbürette gemessenen Sauerstoffs bekannt waren, berechnen; war n die Anzahl

ccm des in das Schüttelrohr bereits übergetretenen Sauerstoffs, so verhielt sich demnach O : H wie $\left(n + \frac{161-n}{3}\right) : \frac{2(161-n)}{3}$.

Ein Diffundieren des Wasserstoffs in die Sauerstoffbürette war ausgeschlossen, da Schüttelrohr und Bürette während des Ablesens — beim Öffnen der betr. Hähne — nur auf kurze Zeit kommunizierten und überdies im Schüttelrohr bis zum Einstellen des Niveaus negativer Druck vorhanden war.

Bemerkenswert ist, dass auch bei Sauerstoffüberschuss das Optimum des Mischungsverhältnisses noch etwas über das normale anhält — im Gegensatz zum Kalleschen Präparat —.

Nach der 83. Minute befand sich der Apparat zunächst über Nacht in Ruhe, während welcher Zeit 41 ccm Knallgas zu Wasser katalysiert worden waren. Nachdem das verschwundene Knallgas durch Sauerstoff ersetzt war, gingen im Laufe weiterer 24^h Ruhe noch 23,6 ccm Knallgas in Wasser über, sodass nach dessen Ersatz durch Sauerstoff bei einem Gesamtzusatz von 102 ccm O das Verhältnis von O : H 6,2 : 2 war.

VI. b. Als jetzt der Schüttelapparat wieder in Bewegung gesetzt wurde, verlief die Katalyse sehr langsam.

Zeit in Min.: 15 45

katal. ccm Knallgas: 0,6 1,9 (17^0 731 mm)

Die Reaktionsgeschwindigkeit der Knallgaskatalyse bei dem Mischungsverhältnis 6,2 O : 2 H hatte sich im Vergleich zu jener bei normalem Mischungsverhältnis 1 : 2 auf ungefähr $^1/_{12}$ vermindert (Fig. 2).

VII. Versuch mit Wasserstoffüberschuss:

In gleicher Weise wie bei Vers. VI wurden Schüttelrohr und Gasbürette mit normalem Knallgas gefüllt und

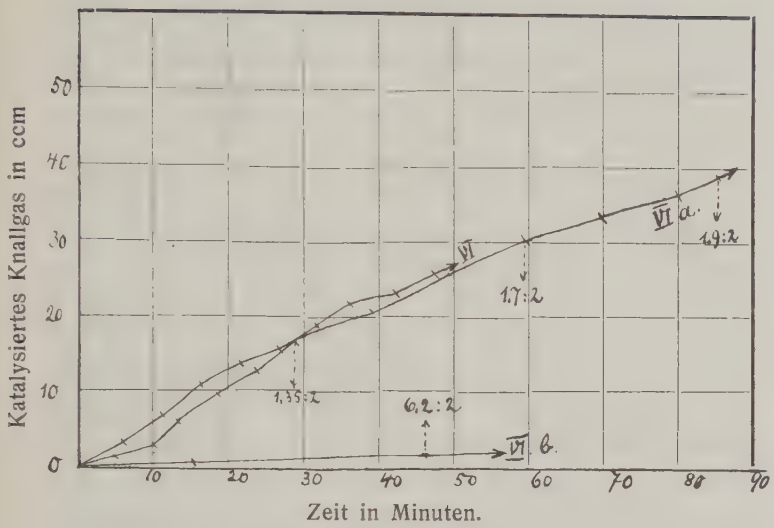


Fig. 2.

nach dem Einsaugen der Palladiumlösung von Versuch VI, die sich durch Nachspülen von 14 auf 16,4 ccm vermehrt hatte, der Gang der normalen Knallgaskatalyse bei Schüttelbewegung kurze Zeit beobachtet.

Zeit in Min.:	4	6	9	15	25	30	40
katal. ccm Knallgas:	1	2	3,8	6,8	11,2	13	20

(14° 731 mm)

Letztere stimmte mit jener von Versuch VI nahezu überein.

VII.a. Hierauf wurde die Gasbürette rasch durch eine bereitstehende, mit reinem Wasserstoff gefüllte Gasbürette ersetzt und bei Schüttelbewegung von Zeit zu Zeit wieder abgelesen.

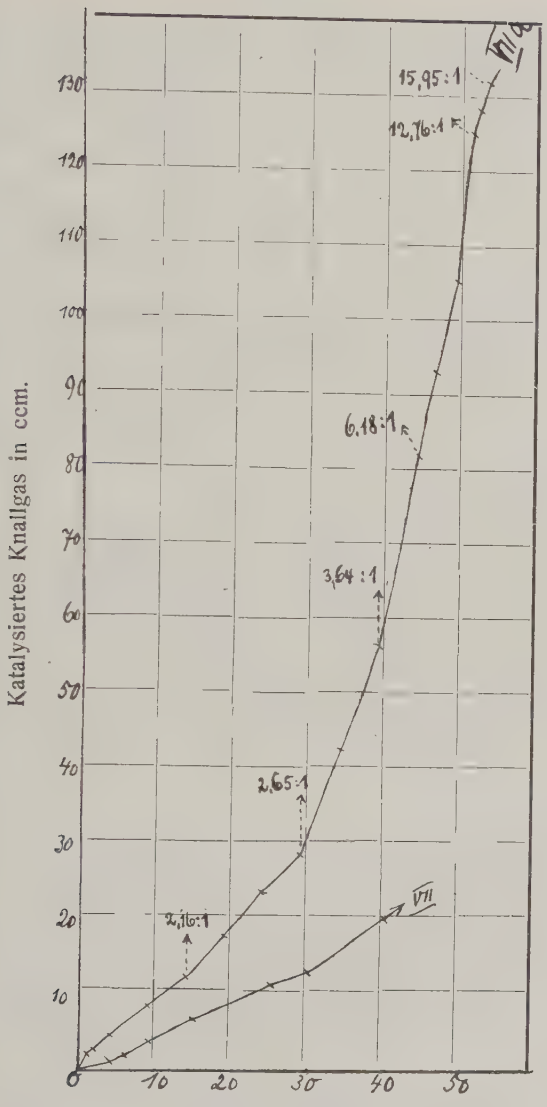
Zeit in Min.:	1	2	4	9	14	19	24	29
katal. ccm Knallgas:	2,2	2,8	4,6	8,2	12,2	17,8	23,4	28,2
Vol. Verh. von H : O:	2:1			2,16:1				2,65:1

Zeit in Min.:	34	39	44	46	49	51	52	53
katal. ccm Knallgas:	42,2	56	81,4	92,2	104,2	123,8	126,8	130,5
Vol. Verh. von H:O:		3,64:1		6,18:1		12,76:1		15,95:1

Nach der 44. Minute musste, da der abgemessene Wasserstoff verbraucht war, die Bürette durch eine andere, mit Wasserstoff gefüllte Bürette ersetzt werden. Mit der 51. Min. war — bei fast 10 mal so grosser Reaktionsgeschwindigkeit gegenüber jener normalen Knallgases — das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit erreicht und schnell trat innerhalb weniger Minuten eine Verlangsamung der Katalyse ein. Nachdem der Apparat von der 53. Min. ab in Ruhe geblieben war, wurde nach 3^h eine nochmalige Ablesung vorgenommen, der zufolge eine weitere Volumabnahme von 17,7 ccm (14^0 730 mm) stattgefunden hatte; es waren mithin im ganzen 148,2 ccm Wasserstoff verbraucht worden, die zum Ersatz der gleichen Menge zu Wasser katalysierten Knallgases sowie zur Verdünnung des noch vorhandenen Knallgases gedient hatten. Da mit Ausnahme der 16,4 ccm Palladiumflüssigkeit die Volumverhältnisse die gleichen wie beim Versuch VI blieben, so berechnete sich das Verhältnis von H : O wie $\left(\frac{2(158,6-n)}{3}+n\right) : \frac{158,6-n}{3}$, wobei n die übergetretenen ccm Wasserstoff bezeichnet.

Am Ende des Versuches waren H und O im Verhältnis 45 : 1 vorhanden.

Aus Fig. 3 ist die enorme Reaktionsbeschleunigung bei zunehmendem Wasserstoffüberschuss zu ersehen, die ungefähr bei dem Mischungsverhältnis 2,65 : 1 be-



Zeit in Minuten.
——— in Schüttelbewegung.
Fig. 3.

ginnend gegen 12,76 : 1 am grössten ist, unmittelbar darauf aber merklich abfällt.

Die Tatsache, dass schon ein geringer Überschuss an Wasserstoff eine merkliche Reaktionsbeschleunigung hervorruft, erklärt auch den verschiedenen Verlauf der vermeintlich unter gleichen Bedingungen angestellten Versuche II u. III sowie III u. IV (Fig. 1). Zudem ist durch die am Ende von Versuch IV und V ausgeführten Analysen — bei Vers. IV war der Sauerstoff, bei Vers. V der Wasserstoff im Überschuss vorhanden — der noch vorhandenen Gasreste bewiesen, dass in Versuch IV keine, in Versuch V eine auffallende Reaktionsbeschleunigung erfolgen musste. Das Gleiche lässt sich demnach auch von Versuch II u. III behaupten, deren Gasreste nicht analysiert worden waren.

Aus den bisher angeführten Versuchen geht also hervor, dass — wenigstens bei den Präparaten eigener Herstellung — bei steigendem Sauerstoffgehalt die Reaktionsgeschwindigkeit bald gleichmässig abnimmt, während bei zunehmendem Wasserstoffüberschuss rasch eine rapide Beschleunigung eintritt, die erst bei mehr als 12facher Verdünnung des Sauerstoffs merklich nachlässt.

Im Gegensatze zu den bisher zur Knallgaskatalyse verwendeten Präparaten eigener Darstellung war bei dem durch die Firma Kalle in Biebrich a/Rh. hergestellten Präparate überraschenderweise der Verlauf der Katalyse bei zunehmendem Wasserstoff bezw. Sauerstoff ein ganz normaler d. h. das überschüssige Gas wirkte als Verdünnungsmittel, sodass eine allmählich zunehmende Reaktionsverzögerung eintrat. Demnach stimmt dieses Präparat hinsichtlich der Knallgaskatalyse vollkommen mit dem nach der Bredig'schen Methode durch elektrische Zerstäubung dargestellten, flüssigen Platinsol überein, indem es wie Bredig und O. Ernst (l. c.) nach-

gewiesen hatten, das Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit erreicht, sobald ein normales Knallgas (2H : 10) vorhanden ist.

VIII. Normale Knallgaskatalyse des Kalleschen Präparats:

In diesem Versuche wurde zum ersten Male der Verlauf der Katalyse normal gemischten Knallgases (2 Vol. H : 1 Vol. O) beim Kalle'schen Präparat festgestellt. Die Katalyse ging, sobald die Lösung von 0,163 gr 61,33 proz., kolloidalem Palladium (= 0,1 Pd) in 10 ccm Wasser eingesaugt war, schon in der Ruhe ungemein schnell vor sich:

Zeit in Min.:	5	20	$24\,^1/_2$
katal. ccm Knallgas:	48,0	169,5	256,1 (17,5° 737,5 mm)

Zwischen den einzelnen Ablesungen waren rasch Büretten mit frischer Wasserstofffüllung eingeschaltet und die entstandenen Vakua ausgeglichen worden. Nach der letzten Ablesung wurde das Schüttelrohr in einer Wanne unter Wasser aufbewahrt. Als dasselbe am nächsten Tage vorsichtig unter Wasser geöffnet wurde, zeigte es sich, dass in dem 165 ccm fassenden Schüttelrohr nur noch ein Gasrest von 22,4 ccm (red.: 20,0) vorhanden war. Die Analyse desselben ergab 4,0 ccm O (red.: 3,6) 8,2 ccm H (red.: 7,4) neben 10,2 ccm Stickstoff (red.: 9,0), herrührend aus dem 1 % fremde Gase enthaltenden H und dem 1,6 % fremde Gase enthaltenden O.

Das zu den Versuchen VIII—X verwendete Knallgas enthielt in 30 ccm Gas 19,6 ccm H und 9,8 ccm O und 0,6 ccm fremde Gase.

IX. Versuch mit Wasserstoffüberschuss (Kalle'sches Präp.):

Nachdem der Apparat wie bei Vers. VIII vorbereitet und in das Schüttelrohr eine frisch bereitete Lösung

von 0,163 gr des 61,33 proz. Kalle'schen Palladiumpräparats (= 0,1 Pd) in 10 ccm Wasser eingesaugt war, wurde vorerst bei Schüttelbewegung der Verlauf der Katalyse der normalen Knallgasmischung beobachtet:

Zeit in Min.:	1	3	4	5	7	8	9	15
katal. ccm Knallgas:	8,6	40,0	43	59	95	109	124	224

17° 737 mm)

Infolge der Schüttelbewegung war die Reaktionsgeschwindigkeit noch grösser als bei Vers. VIII, sodass nach der 5., sowie nach der 9. Minute je eine mit Knallgas gefüllte Bürette vorgeschaltet werden musste. Sofort nach Verbrauch dieser zweiten Bürette wurde an Stelle derselben eine Bürette mit reinem Wasserstoff gesetzt und damit der Versuch

IX.a begonnen. Die allmählich einsetzende Reaktionsverzögerung entsprach folgenden Daten:

Zeit in Min.:	1	2	$2^1/_2$	3	5	6
katal. Knallgas in ccm:	17,5	32,5	39,5	45,5	61	72,0
Vol. Verh. von H:O:	2:1		3,31:1			

Zeit in Min.:	7	$7^1/_2$	10	11	13	14	15	74
katal. Knallgas in ccm:	77,6	81,2	89	94,8	103	106	109	130,8
Vol.Verh.v.H:O:		5:1					17,6:1	

(17° 737 mm)

Da das mit 10 ccm Palladiumlösung gefüllte Schüttelrohr noch 130 ccm Gas enthielt, so musste, da jetzt zus. 130,8 ccm durch fremde Gase verunreinigten Wasserstoffs im Schüttelrohre vorhanden waren, nahezu aller Sauerstoff zur Wasserbildung verbraucht worden sein.

X. Versuch mit Sauerstoffüberschuss (Kalle'sches Präparat):

Gasbürette und Schüttelrohr wurden in bekannter Weise zuerst wiederum mit normalem Knallgas gefüllt,

die durch Nachspülen auf 10,6 ccm vermehrte Palladiumlösung von Versuch IX eingesaugt und bei Schüttelbewegung der Verlauf der normalen, mit Versuch IX fast völlig übereinstimmenden Knallgaskatalyse festgestellt:

Zeit in Min.:	1	3,5	4	4,5	4,6
Absorb. ccm H = katal. ccm Knallgas:	8,1	37,9	43,9	54,9	57,9 (15,5° 740 mm)

X.a. Hierauf wurde die Knallgas enthaltende Bürette sofort durch eine mit Sauerstoff gefüllte Bürette ersetzt und die Reaktionsverzögerung beobachtet:

Zeit in Min.:	1	1,5	2,5	3	3,5	4	4,5	7
katal. ccm Knallgas:	4	10,6	26	30,6	34,2	37,6	40,8	51
Vol. Verh. von O:H:	1:2						2,36:2	

Zeit in Min.:	8	9	10	11	13	14	15	16
katal. ccm Knallgas:	54,4	58,8	61,9	64,4	70,4	72,8	74	75,6
Vol. Verh. von O:H:			3,8:2			4,9:2		

Zeit in Min.:	20	30	40	50	200	230	245
katal. ccm Knallgas:	79,2	87,7	92,4	95,4	105,2	105,7	105,8
Vol. Verh. von O:H:		7,4:2					14,4:2

Ein Vergleich der Kurven sämtlicher Versuche (vergl. Fig. 1, 2, 3) zeigt neben der Überlegenheit des Kalle'schen Präparates die grosse Verschiedenheit im Reaktionsverlauf bei Wasserstoff- bezw. Sauerstoffüberschuss.

Versuch IX.a und X a. unterscheiden sich gegenseitig noch dadurch, dass bei ersterem — Wasserstoffüberschuss — die Katalyse des noch vorhandenen Knallgases erst von einer bestimmten Verdünnung (5 Vol. H: 1 Vol. O) ab merklich verzögert wird, während dies bei letzterem — Sauerstoffüberschuss — sofort der Fall ist. Ein ganz entgegengesetztes Verhalten zeigt (Fig. 2, 3) das Präparat eigener Darstellung: nach einer enormen

Beschleunigung tritt bei Wasserstoffüberschuss erst bei einer Verdünnung von 13 Vol. H: 1 Vol. H Verzögerung ein, während bei Sauerstoffüberschuss dieselbe erst viel später erfolgt. Da das Präparat eigener Darstellung an offener Luft eingeengt worden war, so lässt sich vielleicht damit die erhöhte Reaktionsfähigkeit bei Sauerstoffüberschuss erklären. Es erscheint naheliegend, den verschiedenen Verlauf der Knallgaskatalyse wie auch der Reaktionsgeschwindigkeit einer modifizierten Darstellungsweise der verwendeten Präparate zuzuschreiben.

III. Verhalten des kolloidalen Palladiums bei Gegenwart von Kohlenoxyd und Wasserstoff.

In der Einleitung wurde schon angeführt, dass neben Davy und Döbereiner besonders Faraday (l. c.) die hemmende Einwirkung von Gasen und flüchtigen Körpern, u. a. auch des Kohlenoxyds, auf die Knallgaskatalyse untersuchte. Über das Verhalten von Kohlenoxyd und Wasserstoff bei Gegenwart von Platinschwarz berichten E. Harbeck und G. Lunge[1]), dass zwischen beiden Gasen keine Reaktion stattfände; zugleich erwähnen sie, dass Kohlenmonoxyd eine Einwirkung von Wasserstoff auf Äthylen bei Gegenwart von Platinschwarz verhindere.

Gelegentlich eines, im Teil 6 dieser Arbeit besprochenen Versuches — betr. die quantitative Bestimmung von H neben CO auf katalytischem Wege durch Absorption —, fragte es sich, ob zwischen H und

1) Zeitschrift f. anorg. Chem. 16. 50.

CO bei Gegenwart des nach C. Paal hergestellten, kolloidalen Palladiums eine Reaktion eintrete.

Versuch I: In eine, Quecksilber als Sperrflüssigkeit enthaltende Gasbürette wurde deshalb ein Gemisch von gleichen Volumteilen reinem Wasserstoff und Kohlenoxyd — letzteres aus hochproz. Ameisensäure und konz. Schwefelsäure — eingeleitet, die Bürette unter Vermeidung von Luftzutritt mit dem bereits beschriebenen, das gleiche Gasgemisch enthaltenden Schüttelrohre verbunden und hierauf in dieses eine kolloidale Lösung von 0,075 Pd (= 0, 1113 gr eines 67,36 proz. koll. Palladiums) in 17 ccm Wasser eingesaugt. Nach einer Absorption von zus. 3,2 ccm (red. 0° 760 mm) innerhalb 5 Stunden blieb das Volum — auch noch nach 4 Tagen — konstant.

II. Bei einem nochmaligen Versuch wurden zu 29,7 ccm (14° 724,5 mm) über Quecksilber in einer Gasbürette befindlichem Wasserstoff noch 15 ccm reines Kohlenoxyd gebracht und zuletzt eine wässerige Lösung von 0,0742 gr 67,36 proz., kolloidalen Palladiums (= 0,05 Pd), zus. 10,0 ccm, eingesaugt. Innerhalb 51 Min. waren 1,6 ccm Gas (red. 0° 760 mm) absorbiert worden. Da nach weiteren 16 h das Volum nur noch um 0,5 ccm (red. 0° 760 mm) abgenommen hatte, wurde auch dieser Versuch aufgegeben.

Demnach bleibt unter den gewählten Versuchsbedingungen das nach C. Paal dargestellte kolloidale Palladium auf ein Gemisch von CO und H ohne Einwirkung.

IV. Die Reduktion des Äthylens durch Wasserstoff bei Gegenwart von kolloidalem Palladium.

Im Anschlusse an die von C. Paal in Gemeinschaft mit J. Gerum (l. c.) und K. Roth (l. c.) ausgeführten eingangs erwähnten Reduktionen ungesättigter Verbindungen mit —C=C— Bindung (wie Zimtsäure, Zimtsäureester, Fumar-, Maleinsäure und ungesättigter Fettsäuren) durch Wasserstoff in Gegenwart des nach dem Verfahren von C. Paal und Amberger dargestellten koll. Palladiums reduzierte ich auf Vorschlag des Herrn Prof. C. Paal auch den einfachsten Kohlenwasserstoff mit Kohlenstoffdoppelbindung — das Äthylen — auf dem erwähnten katalytischen Wege.

Schon K. P. de Wilde[1]) zeigte, dass ein Gemisch von Äthylen und Wasserstoff bei Gegenwart von Platinschwarz in Äthan übergeht. Später gelang es Lunge und Harbeck[2]), mit überschüssigem Wasserstoff gemischtes Äthylen bei Zimmertemperatur dadurch vollständig zu Äthan zu reduzieren, dass sie das Gasgemisch durch eine mit Platinmohr beschickte Kapillare leiteten. Ebenso führten Sabatier und Senderens[3]) mit Hilfe von feinverteiltem Nickel, jedoch bei einer Temp. von 150°, gleiche Volumina Äthylen und Wasserstoff in Äthan über.

Auf Grund der erwähnten Beobachtungen war die Annahme berechtigt, dass auch das nach C. Paal hergestellte flüssige Palladiumhydrosol im gleichen Sinne

---

1) Ber. d. chem. Ges. 7. 352. (1874).
2) Zeitschr. f. anorg. Chem. 16. 26. 1898.
3) Chem. Zentralbl. 1897. 2. 257 (Compt. rend. 124. 1358).

wirken würde. Tatsächlich vereinigen sich — wie aus den folgenden Versuchen ersichtlich ist — gleiche Volumina Äthylen und Wasserstoff, die in einer Quecksilber als Sperrflüssigkeit enthaltenden Gasbürette mit dem erwähnten Palladiumhydrosol zusammengebracht werden, schon bei gewöhnlicher Temperatur zu Äthan. Dem Gay-Lussac'schen Gesetz zufolge ist nach beendigtem Prozesse das noch vorhandene, aus Äthan bestehende Gasvolum gleich der Hälfte des ursprünglichen, nach der Gleichung:

$$1 \text{ Vol. } C_2H_4 + 1 \text{ Vol. } H_2 = 1 \text{ Vol. } C_2H_6.$$

Das für die Versuche verwendete Gas wurde aus Alkohol und Schwefelsäure durch Erhitzen auf 170° im Ölbade dargestellt und solange durch Waschflaschen, die der Reihe nach konz. Schwefelsäure, verd. Natronlauge, konz. Schwefelsäure enthielten, geleitet, bis dasselbe — nach ungefähr 3—4stünd. Durchleiten — bei der Absorption mittels Bromwasser den geringsten erreichbaren Prozentgehalt an fremden Gasen aufwies (1,5— 2%). Das hochprozentige Gas wurde in kleinen mit Zu- und Ableitungsrohr versehenen Glaskolben über äthylengesättigtem Wasser — bei späteren Versuchen über Quecksilber — so aufbewahrt, dass die Mündungen der Kolben unter Wasser getaucht waren. Vor Beginn der Versuche I u. III wurde der Gehalt des Gases an reinem Äthylen durch Überführen einer abgemessenen Menge in eine Bromwasser und übersch. Brom enthaltende Gaspipette bestimmt.

I. 50,4 ccm Gas (16° 742 mm), (red. 45,5 bei 0° 760 mm), hinterliessen einen unabsorbierbaren Gasrest von 1,1 ccm (red. 1,0 ccm),

II. 50,5 ccm Gas (16° 742 mm), (red. 45,6 ccm), einen solchen von 1,0 ccm (red. 0,9 ccm).

Das Gas bestand demnach aus rund 98 Vol. Proz. Äthylen.

I. Versuch: In eine mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit gefüllte Gasbürette wurden 25 ccm Äthylen eingeleitet und hierauf vorsichtig eine Lösung von 0,0746 gr eines 67,0 proz., kolloidalen Palladiums (= 0,05 Pd) in 11,2 ccm Wasser nachgesaugt. Infolge der nicht unbedeutenden Löslichkeit des Äthylens in wässerigen Lösungen (100 Vol. Wasser lösen bei 9° 18,8 Vol. C_2H_4) fand bis zu 10 Min. eine Volumabnahme des Gases von 25,0 ccm auf 23,8 ccm statt. Hierauf wurden aus einer zweiten Gasbürette 25 ccm reiner Wasserstoff in die erstere Bürette geleitet und die Reaktionsgeschwindigkeit durch Schütteln der — zur Vergrösserung der adsorbierenden Oberfläche — fast horizontal gelegten Bürette beschleunigt. Nach den in gewissen Zeitabschnitten an der Bürette vorgenommenen Ablesungen verlief die Äthanbildung:

Zeit in Min.:	2	4	8	10	14	45	70
Absorb H = Äthan in ccm:	2,4	6,4	13,4	17,2	19,6	24,0	24,4
					in d. Ruhe (9° 741 mm)		

Nach 70 Min. war Volumkonstanz eingetreten. Da 25 ccm des dargestellten 98 proz. Äthylens neben 0,5 ccm fremden Gasen 24,5 ccm reines Äthylen enthielten, ferner das gebildete Äthan in geringerem Masse (100 Vol. H_2O lösen bei 17° 5,2648 Vol. C_2H_6) wasserlöslich ist, der angewandte Wasserstoff höchstens 1 Prozent fremde Gase enthielt und auch Temperatur wie Barometerstand während des Versuches gleich blieben, so entspricht nach Ausgleich durch die genannten Faktoren das zuletzt abgelesene Volum von 24,4 ccm fast genau dem theoretisch berechneten von 24,5 ccm. Der

II. Versuch wurde in einem an die Gasbürette angeschlossenen, entsprechend kleinen Schüttelrohre (l. c.) ausgeführt und das in beiden vorhandene Gasvolum so gewählt, dass das nach Beendigung des Versuchs auf die Hälfte des ursprünglichen zurückgegangene Gasvolum (aus C_2H_6 bestehend) noch in der Gasbürette abgelesen werden konnte. Der durch Ausmessen mittels Quecksilber ermittelte Inhalt des Schüttelrohrs betrug 79 ccm.

Zunächst wurden in das mit äthylengesättigtem Wasser gefüllte Schüttelrohr 150 ccm einer Gasmischung gleicher Raumteile Äthylen und Wasserstoff (17° 743 mm) bis nach Verdrängung des Füllwassers eingeleitet, das Schüttelrohr durch einen starkwandigen Gummischlauch an eine mit Quecksilber gefüllte Gasbürette unter Vermeidung des Luftzutritts angeschlossen und der Rest der Mischung in den Apparat übergeführt. Nachdem zuletzt eine Lösung von 0,0746 gr eines 67,0 proz., kolloidalen Palladiums (= 0,05 gr Pd) in 10 ccm Wasser in das Schüttelrohr gesaugt war, betrug demgemäss in letzterem das Volum nur mehr 69 ccm, während dasjenige der Bürette von 71 ccm auf 81 ccm stieg. Wie bei Versuch I begann sofort nach Zutritt des Palladiumhydrosols die Reduktion des Äthylens, deren Verlauf wiederum durch Ablesen in bestimmten Zeiten festgelegt wurde:

Zeit in Min.:	1	2	4	5	6	119	179	189	214
Absorb. H = Äthan in ccm:	2	2,8	4	6	10,4	37	46,2	49	52,8

Zeit in Min.:	219	229	239	249	264	279	289	314
Absorb. H = Äthan in ccm	54,7	59,2	66	69	71,6	73,3	73,4	73,6

Schüttelbewegung (17° 743 mm)

Zwischen der 4. und 6. Minute war der Reaktions-

verlauf durch 30'' währendes Schütteln, von der 214. Minute an durch andauerndes Schütteln beschleunigt worden und von der 34. Minute ab blieb das Gasvolum bei 73,6 ccm konstant. Da Temperatur und Luftdruck unverändert geblieben waren, entsprechen den 73,6 ccm absorb. Wasserstoffs gleichviel Äthan. Bringt man von dem angewandten Äthylen (75 ccm) 1,5 ccm fremde Gase, sowie die in 10 ccm Palladiumflüssigkeit gelösten 0,4 ccm Äthen in Abzug, so würden nur mehr 73,1 ccm reines Äthan übrig bleiben, die sich aber durch 0,6 ccm fremde, aus dem absorbierten Wasserstoff zurückgebliebene Gase zu den abgelesenen 73,6 ccm Äthan ergänzen.

Bei der Reduktion der abgelesenen Volumina resultieren folgende Werte:

Angewendet 150 ccm Gasgemisch (17° 743 mm) = 135 ccm (0° 760 mm), davon 67,5 ccm Äthylen abzüglich 2 % fremde Gase = 1,35 ccm. Reines Äthylen, bezw. bei vollständiger Hydrogenisation Äthan = 66,15 ccm.

Anfangsvol. in der Gasbürette:

81 ccm (17° 743 mm) = 73 ccm (Norm. Vol.)

Endvol. in der Gasbürette:

7,4 ccm (17° 743 mm) = 6,7 „ „ „

Differenz = 66,3

Hiervon ist in Abzug zu bringen die Menge des in 10 ccm Hydrosol gelösten Äthans = 0,4. Die entstandenen 65,9 ccm Äthan stimmen demnach gut mit dem theoretischen Wert von 66,15 ccm überein.

III. Versuch: Im gleichen Apparate wie bei Versuch II wurde ein aus gleichen Mengen Äthan und Wasserstoff bestehendes Gasgemenge von 150,4 ccm

(14° 729 mm) mit der schon bei Versuch II benützten, 2 Tage an der Luft gestandenen Palladiumlösung, deren Volum sich durch Nachspülen mit Wasser auf 14,2 ccm vermehrt hatte, der Katalyse unterworfen. Das Schüttelrohr enthielt jetzt 64,8 ccm, die Bürette 85,6 ccm des Gasgemisches. Von der 2. Minute ab bis zur 63. Minute wurde das Schüttelrohr in Bewegung gehalten und der Reaktionsverlauf in folgenden Zeiten abgelesen:

Zeit in Min.:	2	4	7	11	16	23	28
Absorb. H = C_2H_6 in ccm:	0,6	5,2	10,7	17	22,6	30	34
Zeit in Min.:	33	38	43	55	63		
Absorb. H = C_2H_6 in ccm:	37,2	40,2	44,1	51,4	54,0		

Nachdem von der 63. Minute ab der Apparat über Nacht $14^1/_2$ h in Ruhe gestanden und hiebei eine Volumabnahme von nur 6 ccm stattgefunden hatte, wurde bis zur Volumkonstanz (um 13 ccm) geschüttelt, sodass also 73,0 ccm Äthan (unkorr. 14° 729 mm) gebildet worden waren.

Die auf Normalvolumina reduzierten Volumina waren folgende:

Anfangsvol.: 150,4 ccm (14° 729 mm) = 134,7 ccm (0°, 760 mm)

Anfangsvol. in der Bürette: 85,6 ccm (14° 729 mm) = 76,7 ccm (0°, 760 mm)

Endvol. in der Bürette 12,8 ccm: (16° 726 mm) = 11,3 ccm (0°, 760 mm)

Differenz 65,4 ccm

Die angewandten 67,35 ccm Äthylen enthielten bei 2 Prozent Gehalt an fremden Gasen 66 ccm reines Gas. Bringt man die Löslichkeit des Äthans in 14 ccm Lösung (ca. 0,6 ccm) in Abrechnung, so verbleibt theoretisch ein Wert von 65,4 ccm, der mit dem beim Ver-

such erhaltenen genau übereinstimmt. Bei diesem Versuch war also die Hydrogenisation des Äthylens zu Äthan quantitativ verlaufen. Ein

IV. Versuch wurde ausgeführt, um die Wirksamkeit des für Versuch I und II verwendeten flüssigen Palladiumhydrosols, das 17 Tage an der Luft im locker verschlossenen Probierröhrchen aufbewahrt worden war, zu prüfen. Das 89 ccm fassende Schüttelrohr und die Gasbürette wurden mit 162,4 ccm eines Gemisches gleicher Raumteile Äthylen und Wasserstoff gefüllt und die durch Nachspülen mit Wasser auf 15 ccm vermehrte Palladiumlösung (von Vers. II) nachgesaugt. Das Schüttelrohr enthielt nun 74 ccm, die Gasbürette 88,4 ccm des Gasgemisches (11,5° 736 mm). Die Äthanbildung verlief in folgender Weise:

Zeit in Minuten:	5	11	41	66	121
Absorb. H = ccm Äthan:	3,8	9,0	24,2	34	49,6

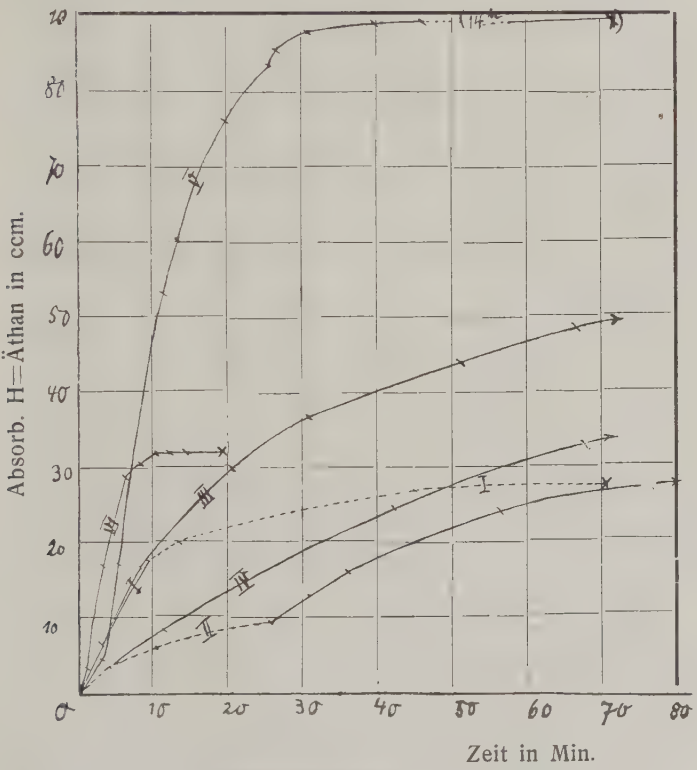
(11,5° 736 mm)

Von der 2. bis zur 121. Minute blieb der Apparat in Schüttelbewegung. Nachdem derselbe die Nacht hindurch in Ruhe geblieben war — es waren im ganzen 73 ccm H (unkorr.) absorbiert worden — wurde das Schütteln fortgesetzt, bis nach 5 h das Gasvolum von insgesamt 78,3 ccm H (14° 733 mm) unverändert blieb.

Angewendet: 162,4 ccm Gasgemisch
(11,5° 736 mm) = 148,8 ccm (0°, 760 mm)
Anfangsvol. in der Bürette:
88,4 ccm (11,5° 736 mm) = 81,0 ccm (0°, 760 mm)
Endvolum in der Bürette:
10,1 ccm (14° 733 mm) = 9,1 ccm (0°, 760 mm)
Differenz 71,9 ccm

Die in 148,4 ccm Gasgemisch enthaltenen 74,4 ccm 98 proz. Äthylen (0° 760 mm) enthielten 72,9 ccm rei-

nes, später zu Äthan reduziertes Äthylen. Von ersterem mussten nach Abzug des Löslichkeitswertes des Äthans in 15 ccm der Palladiumlösung theoretisch 72,9 — 0,65 = 72,25 ccm (Äthan) vorhanden sein. Die beobachteten 71,9 ccm stimmen mit dem berechneten Wert von 72,25 genügend überein.



——— in Schüttelbewegung.
..... in Ruhe.
* Volumkonstanz.

Fig. 4.

In Fig. 4 ist der Verlauf der Äthankatalyse graphisch dargestellt. Bei Versuch I fällt sogleich der Einfluss des Schüttelns während der ersten 10 Minuten auf die

Reaktionsgeschwindigkeit in der steil ansteigenden, in der Ruhe sich rasch verflachenden Kurve auf.

Wie bei Versuch I ist auch aus dem Verlauf der Kurven von Versuch II und III die Anwendung des Schüttelapparates zu ersehen. Bei Versuch IV ist die trotz Anwendung des Schüttelapparates merklich sich verflachende Kurve auffallend. Letztere ist wohl auf antikatalytische Wirkung zurückzuführen, da die verwendete Palladiumlösung bereits zu Versuch I und II benützt und bis zur Ausführung von Versuch IV 17 Tage lang locker verschlossen an der Luft gestanden hatte. Die Verdünnung des Hydrosols dürfte bei Versuch IV ganz ohne Einfluss gewesen sein, da das Volum der Lösung bei Versuch III bereits 14,2 ccm, bei Versuch IV 15 ccm betrug.

Um für Analysenzwecke reines Äthan zu erhalten wurden später noch zwei Versuche V und VI unternommen, die dadurch interessieren, dass die mit je 0,0815 gr eines 61,33 proz., kolloidalen, von der Firma Kalle in Biebrich a/Rh. dargestellten Palladiums (= 0,05 g Pd) ausgeführten Hydrogenisationen in viel kürzerer Zeit — auch bei der 10 Wochen alten Palladiumlösung — beendet waren:

V. Versuch V wurde wie der vorhergehende in dem mit einer Gasbürette verbundenen Schüttelrohr ausgeführt. Die aus gleichen Volumteilen Äthylen und Wasserstoff bestehende Gasmenge betrug 178,0 ccm (18,5° 737 mm), die erwähnte, frischbereitete Lösung des Kalle'schen Palladiumpräparats 10 ccm (= 0,05 gr Pd). Nachdem Schüttelrohr und Gasbürette (von 79,4 bezw. 99,4 ccm Inhalt) auf die beschriebene Weise mit dem Gasgemisch gefüllt und die Palladiumlösung in das Schüttelrohr eingesaugt war, wurde zur Beschleunigung

der Reaktionsgeschwindigkeit sogleich die Schüttelvorrichtung in Gang gesetzt. Die Volumabnahmen waren folgende:

Zeit in Min.:	3	11	13	19	25	30
katal. ccm Äthan:	4,6	52,4	59,6	75,4	82,9	87,0
Zeit in Min.:	34	39	45			
katal. ccm Äthan:	87,4	88,0	88,2	(18,5° 737 mm)		

Von der 45. Minute ab blieb der Apparat 14 Stunden (über Nacht) in Ruhe, während welcher Zeit noch 1 ccm Äthan, zusammen also 89,2 ccm Äthan (18° 739 mm) entstanden waren. Da nun bei 10,2 ccm Volumkonstanz eingetreten war, wurde der Versuch abgebrochen.

Da das Anfangsvolum in der Bürette

99,4 ccm (18,5° 737 mm) = 88,0 (0° 760 mm),

das Endvolum in der Bürette

10,2 ccm (18° 739 mm) = 9,1 (0° 760 mm)

betrug, so waren 78,9 ccm Äthan gebildet worden.

In dem angewandten Gasgemisch von 178,8 ccm bei 18,5° 737 mm (= 158,4 ccm bei 0° 760 mm) waren aber 79,2 ccm (Norm.-Vol.) 98 proz. Äthylen = 77,6 ccm (Norm.-Vol.) reines Gas enthalten. Bringt man hiervon die Menge des in 10 ccm Palladiumlösung gelösten Äthans = 0,4 ccm in Abzug, so verbleiben 77,6 — 0,4 = 77,2 ccm (Norm.-Vol.). Da die beobachtete Volumabnahme jedoch 78,9 ccm (Norm.-Vol.) betrug, so waren bei diesem Versuch 1,7 ccm eines der beiden Gase zuviel vorhanden, die für die Analyse durch Absorption mittels Bromwasser bezw. Natriumpikratpalladiumhydrosollösung entfernt wurden.

VI. Versuch: Die bereits 10 Wochen alte, in locker verschlossenem Proberöhrchen aufbewahrte Palladium-

lösung von Versuch V (= 10,3 ccm) wurde in einer Gasbürette mit einem Gemisch gleicher Volumteile Wasserstoff und 98 proz. Äthylen, zus. 62,4 ccm (17° 740 mm), zusammengebracht und der Reaktionsverlauf durch Schütteln der horizontal gelegten Gasbürette beschleunigt. Die Äthanbildung verlief nach folgenden Ablesungen:

Zeit in Min.:	2	3	4	6	10	14
katal. ccm Äthan:	4,6	17,0	22,2	28,2	31,4	31,7
Zeit in Min.:	31	46	66			
katal. ccm Äthan:	31,9	32,0	32,1	(17° 740 mm)		

Von der 66. Min. ab blieb das Volum konstant. Da während des Versuchs Temperatur und Barometerstand gleich geblieben waren, so entspricht auch die bei diesem Versuch abgelesene Volumabnahme von 32,1 ccm nahezu der Äthanmenge, welche aus dem vorhandenen, reinen Äthylen = 30,6 ccm nach der Theorie entstehen konnte. Für die Analyse wurde das so bereitete Äthan wie bei Versuch V durch Behandeln mit Bromwasser und Natriumpikratpalladiumhydrosollösung von überschüssigem Äthylen bezw. Wasserstoff befreit.

Aus einem Vergleich der in Fig. 4 dargestellten Kurven der Reaktionsgeschwindigkeiten von Versuch V und VI erhellt, dass die Palladiumlösung des Versuches VI durch die zehnwöchige Aufbewahrung im locker verschlossenen Proberöhrchen in keiner Weise beeinträchtigt worden war.

Die Ursache in der verschiedenen katalytischen Wirksamkeit ist jedenfalls auch bei diesen Versuchen in einer geeigneteren, das Kolloid vor Absorption fremder Stoffe schützenden Herstellungsweise und der davon abhängigen Korngrösse zu suchen; denn nach von Bemmelen[1]) vermag der kolloidale Zustand durch

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. 13. 233; 18. 14.
„ f. phys. Chem. 23. 169.

Vorgeschichte, Temperatur, Elektrolytzusatz, Alter, Absorption fremder Stoffe verändert zu werden.

V. Stufenweise Reduktion von Phenylpropiolsäure.

In der Einleitung wurde bereits erwähnt, dass Thénard und Dulong 1828 die katalytische Fähigkeit von Metallen und anderen Körpern, wie Kohle, Bimsstein, Glas, Bergkristall — besonders in fein verteiltem Zustande — am Zerfall des Wasserstoffperoxyds feststellten, dass ferner H. und E. Davy, Doebereiner 1823 und besonders Faraday 1834 diese Fähigkeit am Platinmohr, mit dessen Hülfe sie Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser vereinigten, untersuchten und dass endlich Schönbein Thénards Versuche in erweitertem Masse weiterführte.

In den letzten Jahren führte Darzens[1]) mit fein verteiltem Nickel Reduktionen von ungesättigten Ketonen und Säureestern bei einer Temperatur von 180° aus.

In weit vollendeterem Masse und zwar schon bei Zimmertemperatur gelangen — wie eingangs angeführt wurde — derartige Reduktionen zuerst C. Paal in Gemeinschaft mit Gerum[2]), an verschiedenen organischen Verbindungen mit Kohlenstoffdoppelbindung, wie auch an Verbindungen mit der Aldehyd-, Nitro- und Nitrilgruppe, ferner C. Paal und K. Roth[3]) an ungesättigten Fettsäuren und zwar mittelst gasförmigen Wasserstoffs bei Gegenwart von kolloidalem Palladium, das nach dem

1) Chem. Zentralbl. 78. 1181. 1907. I.
2) 3) l. c.

schon beschriebenen Verfahren von C. Paal und C. Amberger (l. c.) hergestellt worden war.

Im Anschlusse an die vorgenannten Arbeiten sowie die im vorhergehenden Abschnitte behandelte Reduktion des Äthylens zu Äthan wurde in einer Reihe von Versuchen, auch eine Säure mit Acetylenbindung, die Phenylpropiolsäure (Phenylacetylencarbonsäure) $C_6H_5-C\equiv C-COOH$ der katalytischen Reduktion mit Wasserstoff und dem nach C. Paal hergestellten, kolloidalen Palladium unterworfen.

Da das als Wasserstoffüberträger dienende, nach dem Verfahren von C. Paal und Amberger dargestellte, wässerige, kolloidale Palladiumsol — als Adsorptionsverbindung von freier Protalbinsäure mit kolloidalem Palladium — durch Säuren ausgefällt wird (l. c.), so musste für die Hydrogenisation die Säure in Form ihres, in Wasserstoff sehr leicht löslichen Natriumsalzes verwendet werden.

Bekanntlich wurde die Phenylpropiolsäure bereits auf verschiedene Weise der Reduktion unterworfen: so geht sie durch Natriumamalgam in Hydrozimtsäure (Phenylpropionsäure) und durch Behandeln mit Zinkstaub in heisser Eisessiglösung nach Aronstein und Hollemann [1]) in Zimtsäure über. Die auf Grund dieser Bildungsweise von den letztgenannten Forschern zuerst angenommene, irrtümliche Auffassung von einer maleinoiden Konstitution der Zimtsäure erscheint um so erklärlicher, als die maleinoide Iso- und Allozimtsäure (Schmelzpunkt 57° und 68°) erst ein Jahr später durch C. Liebermann [2]) aufgefunden wurden. Aus

1) Ber. d. chem. Ges. **22**. 1181. (1889).

2) Ber. d. chem. Ges. **23**. 141. 2510 (1890); **24**. 1101 (1891); **25**. 950 (1892); **27**. 284. 2037 (1894).

dem Verhalten der Phenylpropiolsäure gegen Natriumamalgam konnte man wohl schliessen, dass dieselbe bezw. ihr Natriumsalz durch überschüssigen Wasserstoff — 2 Mol. Wasserstoff auf 1 Mol. Säure — in Gegenwart von Palladiumsol zu Hydrozimtsäure $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$ reduziert werden würde, dagegen liess sich der Verlauf der Halbreduktion — 1 Mol. Wasserstoff auf 1 Mol. Säure — nicht erwarten.

M. P. de Wilde[1]) hat schon vor langer Zeit das Acetylen der katalytischen Reduktion mittels Wasserstoff und Platin unterworfen und gefunden, dass der Kohlenwasserstoff durch überschüssigen Wasserstoff glatt zu Äthan reduziert wird. Als Wilde aber weniger Wasserstoff anwandte, als zur vollständigen Überführung des Acetylens in Äthan erforderlich war, entstand nicht Äthylen, sondern wieder Äthan, während das überschüssige Acetylen unangegriffen blieb.

Auch nach der Methode von Sabatier[2]) bildet sich aus Acetylen nur wenig Äthylen neben vorwiegend Methan und höheren Kohlenwasserstoffen. Bei der elektrolytischen Reduktion des Acetylens wird nach J. A. Nieuwland ebenfalls nur wenig Äthylen gebildet.

Nach diesem beim Acetylen, allerdings unter anderen Versuchsbedingungen, gemachten Beobachtungen schien es nicht ausgeschlossen, dass auch die katalytische Halbreduktion der Phenylmetylencarbonsäure (Phenylpropiolsäure) keinen glatten Verlauf nehmen und sich neben unangegriffenem Ausgangsprodukt überwiegend Phenylpropionsäure (Hydrozimtsäure) bilden würde. Entgegen dieser Möglichkeit verläuft aber nach den

---

1) Ber. d. chem. Ges. **7**. 353 (1874).

2) Chem. Zentralblatt **1905**. 1. 1585.

folgenden Versuchen die Halbreduktion — schon in der Kälte — überraschend glatt nach der Gleichung:

$$C_6H_5-C\equiv C-COONa + H_2 = C_6H_5\cdot CH : CH\cdot COONa$$

Beim Übergang des Acetylenderivates in das Äthylenderivat musste primär die maleinoide Form der Zimtsäure entstehen, welche bekanntlich nach den interessanten Beobachtungen Einar Biilmanns[1]), die durch C. Liebermann[2]) im wesentlichen bestätigt wurden, in drei Modifikationen existiert. Da die katalytische Hydrogenisation sich nach dem genannten Verfahren schon in der Kälte vollzieht und auch die Isolierung des Reduktionsproduktes ohne äussere Wärmezufuhr vor sich geht, so war primär die Entstehung der labilsten der drei Modifikationen, nämlich der von E. Erlenmeyer sen.[3]) zuerst dargestellten Isozimtsäure vom Schmp. 38° bezw. 42° (Biilmann) zu erwarten.

In der Tat wurde auch bei den ersten Versuchen, die im Winter bei niederer Lufttemperatur angestellt worden waren, ausschliesslich die Erlenmeyer'sche Isosäure neben geringen Mengen neutraler Nebenprodukte und bei Anwendung höherer Temperatur die C. Liebermannsche Allosäure, Schmp. 68°, (l. c.) erhalten. Doch gelang bei späteren Darstellungen ohne Anwendung von Wärme die Isolierung der labilsten Modifikation nicht mehr infolge der Infektiosität der Allosäure. Es entstand dann beim Verdunsten der Lösungen in offenen Gefässen immer nur letztere Säure. Im darauffolgenden Sommer wurden dann die Versuche in einem

1) Ber. d. chem. Ges. **41**. 182, 1443 (1909).

2) Ber. d. chem. Ges. **42**. 1027 (1909).

3) Ber. d. chem. Ges. **23**. 3130 (1890); Ann. d. Chem. **287**. 1 (1895). — A. Michael **34**. 3640 (1901).

anderen Laboratoriumsraume fortgesetzt. Auch hier entstand primär die niedrigst schmelzende, labilste Modifikation, die sich aber nicht isolieren liess, da sie sich, noch nicht ganz frei von Nebenprodukten, bei der zur Zeit der Versuche herrschenden hohen Lufttemperatur beim Herausnehmen aus der Kältemischung immer wieder verflüssigte. Als diese flüssige Säure, in leicht flüchtigem Petroläther kalt gelöst der Krystallisation an der Luft überlassen wurde, resultierte nun die Liebermannsche Isosäure vom Schmp. 57 - 58° (l. c.), die aber beim längeren Stehen an der Luft und im diffusen Tageslicht sich allmählich ebenfalls in die stabilste der drei Modifikationen, die Allosäure, Schmp. 68°, umwandelte. Nachdem dann mit der so erhaltenen Allosäure verschiedene Krystallisationsversuche ausgeführt worden waren, konnte bei weiteren Reduktionen, wenn die Petrolätherlösungen im gleichen Raum, in dem mit der Allosäure gearbeitet worden war, in offener Schale zur Krystallisation hingestellt wurden, auch die bei 57—58° schmelzende Isosäure nicht mehr erhalten werden. Es resultierten dann infolge Infektion durch die Allosäure nur mehr Krystalle der letzteren.

Da nun nach den schönen Versuchen von E. Biilmann und C. Liebermann (l. c.) die stabilere Allosäure sich leicht in die beiden, niedriger schmelzenden Formen umwandeln lässt und auch beim Arbeiten unter aseptischen Kautelen die beiden labileren Modifikationen direkt aus der Phenylpropiolsäure durch Halbreduktion darstellbar sind, so spielt für die Darstellung der bisher schwer zugänglichen, maleinoiden Modifikationen der Zimtsäure ihre leichte Veränderlichkeit keine Rolle.

Endlich ist durch die glatte Überführung der Phe-

nylpropiolsäure in die trimorphe Allosäure ein neuer Beweis für deren sterische Konfiguration gegeben.

Halbreduktion der Phenylpropiolsäure.
(1 Mol. H_2 : 1 Mol. $C_6H_5 \cdot C_2 \cdot COOH$).

Die Reduktionsversuche wurden in dem bereits beschriebenen „Schüttelrohr" vorgenommen. Nachdem dieses und die damit verbundene Gasbürette mit reinem Wasserstoff gefüllt worden waren, wurde zuerst die wässerige Lösung des phenylpropiolsauren Natriums, dann jene des kolloidalen Palladiums unter Vermeidung des Luftzutritts in das Schüttelrohr eingesaugt, worauf sofort die Übertragung des Wasserstoffs durch das Palladiumsol auf das Natriumsalz begann, die durch Schütteln[1]) beschleunigt wurde.

1 gr Phenylpropiolsäure erfordert zur Halbreduktion 152,3 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm). Da die Versuche bei Zimmertemperatur und unter dem jeweilig herrschenden Luftdruck ausgeführt wurden, so musste das theoretisch nötige Normalvolum an Wasserstoff in jenes Volum umgerechnet werden, welches dem zur Zeit des Versuchs abgelesenen Luftdruck und der Temperatur des Versuchsraumes entsprach.

Für die Reduktionsversuche dienten die im 1. Teil erwähnten Palladiumpräparate mit 61,6, 67,0, 67,36 und 61,33 % Pd und zwar kamen bei 0,5—2,5 gr phenylpropiolsaurem Natrium 0,05 gr Pd, bei grösseren Mengen 0,1 gr Pd entsprechende Mengen der Palladiumpräparate zur Anwendung. Das Volum der das Natriumsalz und Palladiumsol enthaltenden wässerigen Lösung betrug bei 0,5—2,5 gr der Säure 15—25 ccm, bei 5 gr

1) Ber. d. chem. Ges. **42**. 1543 (1909).

Säure 40 ccm. Die durch Schütteln beschleunigte Reduktion war im ersteren Falle in 25—30 Minuten, im letzteren Falle längstens in 55 Minuten, bei Verwendung des Kalle'schen, 61,33 prozentigen Präparates bereits in 40 Minuten beendet. Unmittelbar nach Verbrauch der zur Halbreduktion nötigen, abgemessenen Menge Wasserstoff wurde — um die weitergehende Reduktion durch den im Schüttelrohr vorhandenen Wasserstoff zu verhindern — die Schlauchverbindung zwischen Bürette und Schüttelrohr gelöst und der in letzterem vorhandene Wasserstoff rasch durch Luft verdrängt.

Da der Inhalt der Gasbüretten nur 100 ccm betrug, so musste bei Verwendung von mehr als 0,5 gr Phenylpropiolsäure die Bürette wiederholt mit Wasserstoff gefüllt und dann wieder mit dem Schüttelrohr verbunden werden. Bei Versuchen mit 5 gr Phenylpropiolsäure, die zur Halbreduktion 761,5 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm) brauchen, benutzte ich an Stelle der Gasbürette als Gasbehälter einen umgekehrten Literkolben aus starkwandigem Glase mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen. Durch die eine Bohrung ging das bis an den Boden des Kolbens reichende Gaszuleitungsrohr, durch die andere ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr, das mit dem Stopfen abschloss und zum Ab- und Zufluss des Sperrwassers diente.

Für den Versuch wurde dieser, an den Zu- und Ableitungsröhren durch Klemmen verschliessbare Gasbehälter mit möglichst luftfreiem Wasser gefüllt, mit der Mündung nach unten an einem Stativ befestigt, hierauf das Gaszuleitungsrohr mit dem Wasserstoffentwicklungsapparat verbunden und die für die Halbreduktion berechnete Menge des eintretenden Wasserstoffs (s. o.) durch Abmessen des in gleicher Niveauhöhe ausfliessen-

den Sperrwassers bestimmt. Nachdem auch das Schüttelrohr mit reinem Wasserstoff und einer Lösnng von 5,76 gr phenylpropriolsaurem Natrium (= 5 gr Säure) in 30 ccm Wasser beschickt war, wurde mit Hilfe einer mit Quecksilber gefüllten Gasbürette in dasselbe noch die 0,1 gr Pd entsprechende, in 10 ccm Wasser gelöste Menge kolloidalen Palladiums eingesaugt. Nun wurde das Schüttelrohr unter Vermeidung von Luftzutritt mit dem Gaszuleitungsrohr des Kolbens, das zweite, kurze, zur Zuführung des Sperrwassers dienende Rohr durch einen entsprechend langen Gummischlauch mit einer Niveauröhre verbunden und der Schüttelapparat in Gang gesetzt. Von Zeit zu Zeit wurde das nach Massgabe des verbrauchten Wasserstoffs aus der Niveauröhre austretende Wasser ersetzt.

Nachdem aller Wasserstoff im Kolben verschwunden war, wurde die Verbindung zwischen diesem und dem Schüttelrohr rasch gelöst und der in letzterem vorhandene Wasserstoff wiederum ausgeblasen.

Auf diese Weise führte ich zu verschiedener Jahreszeit zahlreiche Halbreduktionen aus. Nach beendigter Hydrogenisation wurde die styraxähnlich riechende Reaktionsflüssigkeit aus dem Schüttelrohr gespült. unter Vermeidung jeglicher Erwärmung allmählich mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mehrmals vorsichtig mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Auszüge enthielten neben geringen Mengen von Nebenprodukten als Hauptprodukt die

Allozimtsäure, Schmp. 42° (Isozimtsäure von E. Erlenmeyer sen., Schmp. 37°).

Um dieselbe zu isolieren, behandelte ich den Ätherauszug mit wässeriger Sodalösung. Im Äther blieben

die neutralen Nebenprodukte zurück, die nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine angenehm nach Styrax riechende, durch harzige Substanz braun gefärbte, allmählich kristallinisch erstarrende Masse bildeten, aus welcher ich durch Destillation im Wasserdampfstrom eine sehr geringe Menge Phenylacetylen erhielt, das durch Überführung in die Silberverbindung charakterisiert wurde. Der mit Wasserdampf nicht flüchtige, aus Harz und einer neutralen, kristallinischen Substanz bestehende Rückstand blieb vorläufig ununtersucht.

Die durch Einleiten von Luft oder längeres Stehen von Äther befreite, die Isosäure als Natriumsalz enthaltende Sodalösung wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und die sich ausscheidende ölige Säure mehrmals mit käuflichem Pentan (Sdp. 29—31,5°) ausgeschüttelt, die vereinigten Auszüge mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel, ungefähr 100 ccm, in einem Kölbchen, durch welches trockene Luft hindurchgesaugt wurde, verflüchtigt. Die Isosäure schied sich anfangs ölig ab, erstarrte aber infolge der starken Verdunstungskälte bald zu halbkugeligen, aus feinen Nädelchen bestehenden Aggregaten. Wie bereits erwähnt, erhielt ich die Säure bei den ersten Versuchen, als ich die beiden höher schmelzenden Modifikationen noch nicht in Händen hatte und zwar nicht nur auf die eben beschriebene Weise, sondern auch durch Ausziehen der angesäuerten Sodalösung mit Äther. Nach dem Verdunsten der ätherischen Auszüge in offenen Schalen bei Winterkälte hinterblieb ein öliger Rückstand, aus dem sich die Säure strahlig kristallinisch ausschied (Schmp. 38°). Bei einem anderen Versuche wurde das mit Äther extrahierte Rohprodukt mit Kalkmilch geschüttelt, das in Wasser leicht lösliche Calciumsalz mit verdünnter

Salzsäure zersetzt und die ölige Ausscheidung ausgeäthert. Der Verdunstungsrückstand erstarrte nach längerer Zeit kristallinisch. Durch Aufstreichen auf porösen Ton wurde die Substanz von einer geringen öligen Beimengung befreit und aus Alkohol umkristallisiert. Die Isosäure wurde so in weissen, bei 37—38,5° schmelzenden Blättchen erhalten. Die Säure zeigt somit den auch von E. Erlenmeyer angegebenen Schmelzpunkt. Der von Biilmann (l. c.) beobachtete Schmelzpunkt 41—42° konnte nicht erhalten werden, wahrscheinlich, weil die dargestellte Säure noch nicht völlig rein war. Die Ausbeute an nicht umkristallisierter Isosäure beträgt 80—90% der theoretisch berechneten Menge. Die Isosäure erwies sich verhältnismässig beständig und konnte in offenen Schälchen bei niederer Temperatur mehrere Wochen unverändert aufbewahrt werden. Erst als in demselben Raume auch mit der Allosäure, Schm. 68°, gearbeitet wurde, trat die Umwandlung der niedrigst schmelzenden Modifikation in die Allosäure ein. Bei weiteren Darstellungen wurde bei der Kristallisation in offenen Gefässen die Isosäure überhaupt nicht mehr erhalten, sondern es resultierten unscharf schmelzende Gemische, die beim Umkristallisieren vollständig in die bei 68° schmelzende Form übergingen.

Allozimtsäure, Schmp. 57—58° (C. Liebermann's Isozimtsäure).

Wie schon angeführt, erhielt ich diese Säure im Sommer, als ich in einem Raume, der noch nicht durch Kristallkeime der Allosäure, Schmp. 68°, infiziert war, die niedrigst schmelzende Modifikation wieder darzustellen versuchte. Als die Lösungen des mittels Soda gereinigten Reduktionsproduktes in Pentan oder niedrig-

siedendem Petroläther im trockenen Luftstrom verdunstet wurden, erstarrten zwar durch die Verdunstungskälte die Rückstände zu kristallinischen, warzen- und nierenförmigen Gebilden, die jedoch schmolzen, wenn das Kölbchen die damals herrschende hohe Lufttemperatur wieder angenommen hatte. Die ölige Säure wurde dann, in viel leichtflüchtigem Petroläther gelöst, in offenen Schalen zur Kristallisation hingestellt. Es hinterblieben so aus langen, weissen Nadeln zusammengesetzte Halbkugeln, die auf porösem Ton von geringen Mengen öliger Substanz befreit und nochmals aus leichtflüchtigem Petroläther umkristallisiert wurden. Die Kristalle begannen bei 53—54° zu sintern und schmolzen bei 57—58°. Die Analyse ergab folgende Werte:

0,1135 gr Subst.: 0,3022 gr CO_2, 0,056 gr H_2O. —
0,1128 gr Subst.: 0,3026 gr CO_2, 0,0577 gr H_2O.

$C_9H_8O_2$ · Ber. C 72,92, H 5,46.
Gef. C 72,6, 73,1, H 5,5, 5,7.

Auch die bei 57—58° schmelzende Modifikation zeigte sich gegen Infektion durch die bei 68° schmelzende Allosäure ziemlich empfindlich. Denn bei nachfolgenden Versuchen, als im gleichen Arbeitsraum mit der letztgenannten Säure Kristallisationsversuche angestellt worden waren, gelang die Darstellung der Isosäure, Schmp. 57—58°, nicht mehr, wenn ihre Lösungen zum Auskristallisieren in offenen Gefässen hingestellt wurden. Die ausgeschiedenen Kristalle schmolzen dann unscharf zwischen 55° und 63°; bei längerem Stehen an der Luft näherte sich dann der Schmelzpunkt mehr und mehr dem der Allosäure. Besonders rasch wurde diese Umwandlung erzielt, wenn die Gemische der beiden Modifikationen nochmals aus Petroläther umkristallisiert wurden.

Allozimtsäure, Schmp. 68°.

Die C. Liebermann'sche Allozimtsäure (l. c.) erhielt ich zum ersten Male im Winter, als ich das durch Ansäuern und Ausschütteln mit Äther gewonnene Rohprodukt der Halbreduktion des phenylpropiolsauren Natriums nach Neutralisation mit Soda zur Gewinnung der stark riechenden, indifferenten Nebenprodukte im Wasserdampfstrom destillierte. Als dann die sodaalkalische Lösung, nach Entfernung der nichtflüchtigen, neutralen Nebenprodukte mittels Filtration, angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt wurde, erstarrte der nach dem Abdestillieren des Äthers bleibende, gelbliche, ölige Rückstand nach längerem Stehen zu grossen, durchsichtigen, tafelförmig ausgebildeten, von geringen Mengen öliger Substanz durchsetzten Kristallen der Allosäure. Daneben schied sich nach einiger Zeit noch eine sehr geringe Menge feiner Nädelchen aus, von welchen die Allosäure durch Auskochen mit niedrig siedendem Petroläther, der die feinen Nadeln ungelöst lässt, getrennt wurde. Letztere erwiesen sich als Zimtsäure (s. u.). Wie bereits bemerkt, wurde die Allosäure auch aus den beiden niedriger schmelzenden Modifikationen erhalten, teils infolge unbeabsichtigter Infektion, teils, und zwar noch rascher, durch direkte Impfung mit einer Spur Allosäure, Schmp. 68°.

Durch Kristallisation aus leichtflüchtigem Petroläther oder aus käuflichem Hexan wurde die Säure in grossen, nach der ersten Kristallisation noch gelblich gefärbten, gerippten Tafeln und Prismen gewonnen, die nach wiederholtem Umkristallisieren farblos wurden (Schmp. 68°). Die Ausbeute betrug ungefähr 80% der Theorie. Für die Analyse wurde die Säure aus Wasser umkristallisiert.

0,1011 gr Subst.: 0,2699 gr CO_2, 0,0512 gr H_2O.

$C_9H_8O_2$ · Ber. C 72,92, H 5,46.

Gef. C 72,81, H 5,66.

Die Mutterlaugen von den ersten Kristallisationen der Allosäure schieden beim vollständigen Verdunsten des Lösungsmittels eine ölige Säure ab, aus der beim Stehen noch etwas Allosäure auskristallisierte.

Nach längerem Verweilen im evakuierten Exsikkator über Schwefelsäure wurde das Öl mechanisch von den Kristallen getrennt. Die Analyse des sauren Öls ergab folgendes Resultat:

0,1287 gr Subst.: 0,3396 gr CO_2, 0,0687 gr H_2O.

Gef. C 71,96, H 5,72.

Nach einigen Tagen hatten sich aus diesem Öl wieder Kristalle abgeschieden. Das davon befreite, nur noch in geringer Menge vorhandene Öl wurde wieder analysiert:

0,2828 gr Subst.: 0,7423 gr CO_2. 0,1488 gr H_2O.

Gef. C 71,59, H 5,63.

Das Öl enthält demnach noch weniger Kohlenstoff und Wasserstoff wie die Hydrozimtsäure (s. u.) und ist zweifellos nicht einheitlich. Infolge Mangels an Material musste seine weitere Untersuchung vorerst aufgegeben werden.

Zimtsäure. Schmp. 132—133°.

Diese Säure findet sich in sehr geringer Menge in den wässrigen Mutterlaugen, die nach Behandlung des Rohproduktes der Halbreduktion mit Sodalösung, Ansäuern derselben und Ausschütteln mit Pentan oder Petroläther hinterbleiben (s. o. Allosäure, Schmp. 68°). Die in diesen Lösungsmitteln so gut wie unlösliche Zimtsäure wird der sauren Mutterlauge durch Aus-

schütteln mit Äther entzogen. Schüttelt man daher das durch Soda gereinigte Rohprodukt der Halbreduktion nicht mit den vorerwähnten Kohlenwasserstoffen, sondern mit Äther aus, so geht auch die Zimtsäure neben der trimorphen Allosäure in diesen über und bleibt dann beim nachfolgenden Behandeln des ätherischen Verdunstungsrückstandes mit Pentan oder Petroläther ungelöst.

Aus 10 gr Phenylpropiolsäure konnten ungefähr 0,05 gr Zimtsäure, Schmp. 132,5—133,5°, erhalten werden, die zur Reinigung aus Wasser umkristallisiert wurde.

0,0499 gr Subst.: 0,1339 CO_2, 0,0254 gr H_2O.

$C_9H_8O_2$ · Ber. C 72,92, H 5,46.
Gef. C 73,13, H 5,69.

Ganzreduktion der Phenylprepiolsäure.

Wie Paal und Gerum (l. c.) zeigten, wird Zimtsäure durch Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium glatt zu Hydrozimtsäure (Phenylpropionsäure) reduziert. Es war daher anzunehmen, dass auch die bei der Hydrogenisation der Phenylpropiolsäure nach der gleichen Methode primär entstehende, niedrigst schmelzende Modifikation der malenoiden Zimtsäure mit überschüssigem Wasserstoff ebenfalls leicht in Hydrozimtsäure übergehen würde. Die Hydrogenisationsversuche wurde in der schon beschriebenen Art im „Schüttelrohr“ ausgeführt.

Beim 1. Versuch wurden 1,15 gr phenylpropiolsaures Natrium (= 1 gr Säure) und 0,0746 gr des 67,0prozentigen, kolloidalen Palladiumpräparats (= 0,05 gr Pd) in Wasser auf 19 ccm gelöst. Nach zweistündiger Einwirkung fand keine Wasserstoffaufnahme mehr statt. Im ganzen wurden 306,4 ccm Wasserstoff (0°,760 mm)

verbrauchl, in guter Übereinstimmung mit der theoretisch erforderlichen Menge von 304,6 ccm (Norm.-Vol.).

Ein 2. Versuch wurde mit 5,76 gr Natriumsalz (= 5 gr Phenylpropiolsäure und der 0,1 gr entsprechenden Menge eines 67,36prozentigen Palladiumpräparats ebenfalls im Schüttelrohr angestellt. Das Volum der Reaktionsflüssigkeit betrug 40 ccm. Es wurden für die Hydrogenisation 1520 ccm Wasserstoff (0°,760 mm) verbraucht, nahezu entsprechend der theoretischen Menge von 1523 ccm (Norm.-Vol.).

Bei einem 3. Versuch verlief die Einwirkung des Wasserstoffes bei einem Überdruck von ungefähr $^1/_3$ Atmosphäre und bei einer Temperatur von 60—70°. Es resultierte wieder reine Hydrozimtsäure.

Eine weitergehende Hydrogenisation fand nicht statt. Die Isolierung der

Hydrozimtsäure, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$

geschah durch allmähliches Ansäuern der Reduktionsflüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure und mehrmaliges Ausschütteln mit Äther. Der eingeengten Ätherausschüttelung wurde die Säure durch Sodalösung entzogen. Die von Äther befreite, klare, sodaalkalische Lösung, angesäuert und wiederholt mit Äther extrahiert, lieferte nach dem Abdestillieren des mit entwässertem Natriumsulfat getrockneten Ätherauszugs die Säure als strahlig-kristallinische Masse, die aus leicht flüchtigem Petroläther in langen, farblosen Nadeln kristallisierte. Die Ausbeute betrug 80—90 % der theoretisch berechneten Menge. Für die Analyse wurde die Säure aus Wasser umkristallisiert. Schmp. 47—48°.

0,2268 gr Sub. 0,5986 gr CO_2, 0,1421 gr H_2O.

$C_9H_{10}O_2$ · Ber. C 72,00, H 6,66.

Gef. C 71,98, H 7,01.

Der Ätherauszug, welchem die Säure durch Schütteln mit Sodalösung entzogen worden war, lieferte nach dem Verdunsten in geringer Menge eine noch nicht näher untersuchte, angenehm riechende, neutrale Masse, die nach einiger Zeit zum Teil kristallinisch erstarrte. Der riechende Bestandteil war mit Wasserdämpfen flüchtig, aber nur in sehr geringer Menge vorhanden. Der nicht flüchtige Rückstand bildete ein Gemisch von kristallinischer und amorpher Substanz.

VI. Die gasvolumetrische Bestimmung des Wasserstoffs durch katalytische Absorption.

Mit Ausnahme des Wasserstoffs wurden bisher Gase in Gemischen im Allgemeinen in der Weise bestimmt, dass das Gas bezw. Gasgemisch in geeigneten Absorptionsapparaten mit den betr. absorbierenden, gelösten Reagentien in bestimmter Reihenfolge innig zusammengebracht und aus den erhaltenen Volumverminderungen die einzelnen Gasmengen des zu untersuchenden Gasgemisches ermittelt wurden. Die Bestimmung des Wasserstoffs erfolgte entweder durch Explosion mit einem gemessenen Überschuss von Sauerstoff bezw. Luft oder durch Leiten des Wasserstoff-Sauerstoffgemisches über vorsichtig erwärmten Palladiumschwamm (Hempel)[1]) oder Palladiumasbest (Cl. Winkler)[2]) oder auch des sauerstofffreien Gases über erhitztes Kupferoxyd[3]), wobei aus der Volumabnahme bezw. der Menge des erhaltenen

1) Gasanalyt. Methoden S. 157. III. Aufl.

2) l. c. Seite 162.

3) E. Jäger, Journ. f. Gasbeleuchtung, 1898. 764., G. v. Knorre, Chem. Zeitg. 1909. 717.

Wassers der Wasserstoff bestimmt wurde. Die beiden letztgenannten Verfahren ermöglichen auch die Analyse des Wasserstoffs neben gesättigten, gasförmigen Kohlenwasserstoffen wie z. B. Methan im Leuchtgas oder Grubengas durch fraktionierte Verbrennung. Eine weitere von W. Hempel[1]) angegebene Methode beruht auf der Eigenschaft des metallischen Palladiums grosse Mengen Wasserstoff zu absorbieren, ist aber nur bei Anwesenheit von viel Wasserstoff bezw. bei geringen Wasserstoffmengen erst nach Zusatz eines gemessenen Volums Wasserstoff anwendbar; ebenso wird die Absorption von Wasserstoff durch Palladiummetall bei Anwesenheit von Kohlenoxyd, Benzol- und Alkoholdämpfen verhindert. Endlich berichten noch E. D. Camphell und E. B. Hart[2]) über die quantitative Bestimmung des Wasserstoffs mit Hilfe einer Palladiumchlorürlösung in der Hempel'schen Pipette nach Entfernung von Kohlenoxyd und ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

Die eingangs bei der Reduktion der Phenylpropiolsäure beobachtete, hohe Reaktionsgeschwindigkeit liess die Möglichkeit zu, das nach dem Paal-Amberger'schen Verfahren unter Anwendung von protalbinsaurem Natrium als Schutzkolloid dargestellte kollodiale Palladium (l. c.) für die gasvolumetrische Bestimmung des Wasserstoffs zu verwenden.

C. Paal und C. Amberger (l. c.), bezw. C. Paal und J. Gerum (l. c.) zeigten, dass das trockene Palladiumhydrosol 3—400 Vol. H, bezw. das flüssige Sol. 1000—3000 Vol. H zu absorbieren vermag. Da nun nach den Arbeiten von C. Paal und seiner Schüler

1) Gasanal. Methoden S. 162.

2) Amerik. Chem. Journ. 18. 294—298., Ber. d. chem. Ges. 1896, Ref. 1165.

(l. c.) das genannte, flüssige Palladiumsol ein sehr wirksamer Wasserstoffüberträger ist, die Dehydrogenisation des durch anwesenden Wasserstoff entstandenen Palladiumwasserstoffsols bei Gegenwart von reduzierbaren Körpern also von selbst geschieht, so konnten derartige Gemische von flüssigem Palladiumsol mit gelösten, reduzierbaren Körpern als Absorptionsmittel für Wasserstoff benützt werden.

Da ferner nach den Versuchen von C. Paal und J. Gerum die Nitrogruppe in organischen Verbindungen besonders leicht reduziert wird, so schienen Nitrokörper für den genannten Zweck besonders geeignet und unter diesen wieder am brauchbarsten die 3 Nitrogruppen enthaltende Pikrinsäure, welche grosse Mengen Wasserstoff zur vollständigen Reduktion verbraucht. Nach der Gleichung

$C_6H_2(NO_2)_3OH + 18H = C_6H_2(NH_2)_3\ OH + 6H_2O$,

erfordert 1 gr Pikrinsäure 873,8 ccm Wasserstoff (0° 760 mm) zur Überführung in 2. 4. 6.-Triamidophenol. Sie bietet ferner den Vorteil, ein in Wasser und daher auch in Palladiumhydrosol relativ leicht lösliches Natriumsalz zu bilden.

Die Wasserstoffaufnahme geht rasch vor sich und verlangsamt sich erst, wenn mehr als $^3/_4$ des Gases verbraucht sind. Bei Anwendung eines Überschusses von Pikrat wird der Wasserstoff rasch und quantitativ absorbiert.

Um nun die Brauchbarkeit einer wässerigen Lösung von Natriumpikrat und Palladiumsol zur Bestimmung des Wasserstoffs in Gasgemischen festzustellen, war ferner das Verhalten des Paal-Amberger'schen Palladiumsols ohne (s. Teil 2, 3 und 4) und mit (s. u.) Pikratzusatz gegen Gemische von Wasserstoff und

Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenoxyd und Wasserstoff und ungesättigten, gasförmigen Kohlenwasserstoffen zu prüfen. Nach dem Ergebnis der zu diesem Zwecke vorgenommenen Versuche wird man bei der Analyse eines Gemisches von Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Stickstoff, ungesättigten und gesättigten Wasserstoffen nach den Regeln der Gasanalyse der Reihe nach Kohlendioxyd, ungesättigte Kohlenwasserstoffe und Sauerstoff durch Absorption entfernen, worauf der Wasserstoff mittelst des Natriumpikrat-Palladiumsol-Gemisches bestimmt werden kann. Da Schwefelwasserstoff, Phosphor- und Arsenwasserstoff auf kolloidales Palladium als Katalysatorgifte wirken, so sind diese Gase vor der Absorption des Wasserstoffs ebenfalls zu entfernen.

Reduktion des Natriumpikrats mit überschüssigem Wasserstoff und kolloidalem Palladium.

Um den Verlauf der Reduktion in Gegenwart überschüssigen Wasserstoffs kennen zu lernen, wurden das bereits (l. c.) beschriebene „Schüttelrohr" und die mit demselben verbundene, Quecksilber als Sperrflüssigkeit enthaltende Gasbürette mit Wasserstoff gefüllt, 0,22 gr Natriumpikrat (= 0,2 gr Pikrinsäure), sowie 0,049 gr eines 61,33 prozentigen, von der chem. Fabrik Kalle & Co. in Biebrich a/Rh. dargestellten Palladiumpräparats (= 0,03 gr Pd) in wenig Wasser gelöst und gemischt, die Mischung (= 12 ccm) unter Vermeidung des Luftzutritts in das Schüttelrohr eingesaugt und dann sofort die Schüttelvorrichtung in Gang gesetzt. Die Aufnahme des Wasserstoffs begann mit dem Einsaugen der Mischung und steigerte sich mit dem Beginn des Schüttelns.

Bei einem II. Versuch wurde dieselbe Menge Natriumpikrat und 0,055 gr eines 54 prozentigen Palladiumpräparats (= 0,03 gr Pd) verwendet. Das Volumen der Pikrat-Palladiumlösung betrug 14 ccm.

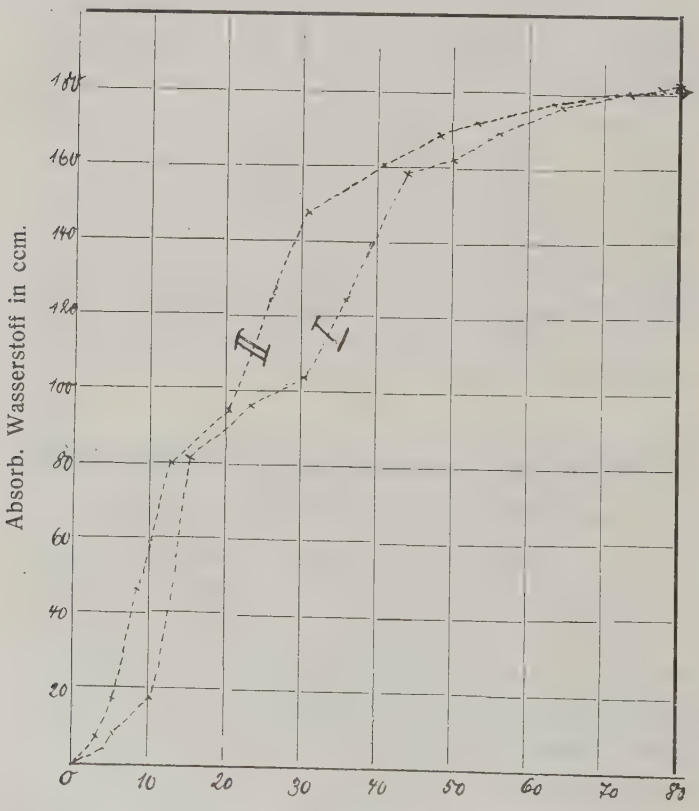


Fig. 4.

In Fig. 4 ist der zeitliche Verlauf der beiden Reduktionsversuche graphisch dargestellt. Beim I. Versuch wurde während des von Zeit zu Zeit erfolgenden Ablesens der absorbierten Gasvolumina an der Bürette der Schüttelmechanismus abgestellt. Beim II. Versuch

ging das Schütteln auch während der Ablösungen weiter. Die Abflachungen der Kurven nach Absorption von 80 ccm und 156 ccm bezeichnen den Wechsel der Gasbüretten, während welcher Zeit nicht geschüttelt wurde bezw. allmählich Gasverdünnung eintrat. In den Kurven sind nicht die reduzierten, sondern die direkt abgelesenen Gasvolumina eingetragen.

Versuch I fand bei 16,5° und 739 mm, Versuch II bei 17° und 741 mm Luftdruck statt. Bei Versuch I waren 157 ccm Gas nach 43 Minuten, bei Versuch II, der mit Ausnahme des Bürettenwechsels bei andauernder Schüttelbewegung verlief, das gleiche Volumen schon nach 33 Minuten absorbiert worden. Wie aus den Kurven ersichtlich ist, verlangsamt sich die Wasserstoffaufnahme gegen Ende der Versuche sehr beträchtlich. Völlig beendet ist dieselbe erst nach einigen Stunden. 0,2 gr Pikrinsäure brauchen theoretisch 174,7 ccm Wasserstoff (0°, 760 mm). In Wirklichkeit wurden bei Versuch I 173,15 ccm und bei Versuch II 171,3 ccm Wasserstoff (Norm.-Volumina) verbraucht.

Die intensiv gelbbraun gefärbte Reduktionsflüssigkeit gab beim Stehen an der Luft die für 2. 4. 6-Triamidophenol charakteristische Blaufärbung.

Absorption des Wasserstoffs durch überschüssiges Natriumpikrat-Palladiumsol.

Die Versuche zur Feststellung, innerhalb welcher Zeit ein gemessenes Volum Wasserstoff durch überschüssiges Natriumpikrat in Gegenwart von Palladiumhydrosol quantitativ absorbiert wurde, nahm ich in einer Quecksilber als Sperrflüssigkeit enthaltenden Gasbürette vor. Nachdem diese mit einer bestimmten Menge Wasserstoff gefüllt worden war, wurde unter

Ausschluss der Luft die Mischung von Natriumpikratlösung und Palladiumhydrosol eingesaugt. Die Absorption des Wasserstoffs begann sofort und wurde durch Schütteln der annähernd horizontal gelegten Bürette beschleunigt. Die Abnahme des Gasvolums wurde in Zeiträumen von 1—2 Minuten abgelesen.

Bei Versuch I wurden 0,274 gr Natriumpikrat (= 0,25 gr Pikrinsäure) und 0,09 gr eines 67prozentigen Palladiumpräparats (= 0,06 gr Pd) in Wasser (zus. 10,2 ccm) gelöst. Von den abgemessenen 40,6 ccm Wasserstoff (14° 733 mm) waren nach 21 Minuten 40,5 ccm absorbiert.

Beim II. Versuch wurden 10 ccm einer 0,22 gr Natriumpikrat (= 0,2 gr Pikrinsäure) und 0,088 gr 68,22 proz. Palladiumhydrosol (= 0,06 gr Pd) enthaltenden Lösung angewendet. Das Volumen des Wasserstoffs betrug 52 ccm (17,5°, 730 mm). Hievon waren nach 35 Minuten 51,9 ccm Wasserstoff verschwunden.

Die geringen Gasreste von je 0,1 ccm bestanden aus Luftstickstoff. Obwohl die Gasbürette vor dem Versuch mit Wasserstoff ausgespült und auch aus dem Wasserstoff-Entwicklungsapparat die Luft nach Möglichkeit entfernt worden war, gelang es doch nie, ganz reinen Wasserstoff zu erhalten.

Gasvolumetrische Bestimmung des Wasserstoffs.

Auf Grund der vorstehend angeführten Versuche war anzunehmen, dass ein Gemisch aus flüssigem Palladiumhydrosol und Natriumpikratlösung sich als Absorptionsflüssigkeit zur Bestimmung gasförmigen Wasserstoffs eignen würde. Allerdings konnte nach dem Resultat der Vorversuche die Wasserstoffab-

sorption, im Gegensatz zum Verhalten anderer Gase gegen bestimmte absorbierende Lösungen, sich nicht in wenigen Sekunden oder Minuten, sondern erst in etwas längerer Zeit vollziehen, doch war anzunehmen, dass bei Anwendung entsprechend konzentrierter Palladiumhydrosole, die aus den Paal-Amberger'schen Präparaten leicht zu erhalten sind, die Absorptionszeiten innerhalb der praktisch zulässigen Grenzen liegen würden. Da ferner nach den ausgeführten Ganzreduktionen die katalytische Reduktion der Pikrinsäure erst gegen Ende der Reaktion eine stärkere Verzögerung erfährt, so musste bei dem hohen Wasserstoffverbrauch der Pikrinsäure — 1 gr Säure benötigt 874 ccm Wasserstoff (N.-Vol.) — schon ein Gehalt der Absorptionsflüssigkeit an 2—3 gr ihres Natriumsalzes für eine grosse Anzahl von Wasserstoffbestimmungen hinreichen, bevor die Absorptionsfähigkeit der Lösung erschöpft sein konnte.

Die für die nachfolgenden Analysen benützten Gase wurden jeweilig rein dargestellt und vor ihrer Verwendung jedesmal auf ihren Gehalt an fremden Gasen geprüft. Die hergestellten, reinen Gase wurden, da die Aufbewahrung über Sperrwasser (vgl. A. Stock und C. Nielsen[1]) umständlich war und eine rasch eintretende Verunreinigung nicht verhinderte, in kleinen, starkwandigen, mit doppelt durchbohrten Gummipfropfen verschlossenen und mit Zu- wie Ableitungsröhren versehenen Kölbchen über reinem Quecksilber aufbewahrt.

Der bei den Analysen verwendete Stickstoff wurde aus Luft durch Absorption des Sauerstoffs in der Pyrogallolpipette gewonnen.

---

1) Ber. d. chem. Ges. **39**. 3389 (1906).

Das Äthan wurde nach Bedarf durch katal. Reduktion mittels des nach C. Paal dargestellten Palladiumhydrosols aus je einem Vol. Äthylen und Wasserstoff gewonnen und durch Verbringen in die Bromwasser-, Kalilauge- und Pikrinsäurepalladiumhydrosolpipette nochmals gereinigt. Es enthielt seiner Herstellungsweise entsprechend die unabsorbierbaren Gase des Äthylens und Wasserstoffs (2—3 %).

Das über Quecksilber aufbewahrte Äthylen war aus Schwefelsäure und Alkohol dargestellt, durch Waschen mit konz. Schwefelsäure, Kalilauge und konz. Schwefelsäure gereinigt worden und enthielt 1,5—2 % fremde Gase.

Das Kohlenoxyd wurde aus 98prozentiger, im Ölbade auf 100° erhitzter Ameisensäure durch Auftropfenlassen konz. Schwefelsäure entwickelt und durch Waschen mit Wasser und Natronlauge gereinigt; sein Gehalt an fremden Gasen, der bei der Darstellung selbst bis auf 0,2 Vol.-Prozent reduziert war, betrug nach 3 tägigem Stehen über kohlenoxydgesättigtem Sperrwasser 2,4, nach wochenlangem Stehen über Quecksilber höchstens 1,5 Vol.-Prozent.

Der verwendete Sauerstoff enthielt, der Bombe direkt entnommen, 1,6 Vol.-Prozent fremde Gase.

Auch das aus Zink und verd. Schwefelsäure entwickelte, durch Waschen mittels Wasser, Natronlauge, Kaliumpermanganat- und Silbernitratlösung gereinigte Wasserstoffgas, das je nach der Benützungsdauer des Apparates durch 0,1—2 Vol.-Prozent fremde Gase verunreinigt war, konnte nie ganz rein erhalten werden.

Als Absorptionsgefäss diente eine einfache Gaspipette. Dieselbe erhielt nicht die übliche Kugelform, sondern die eines auf die Spitze gestellten Kegels, wo-

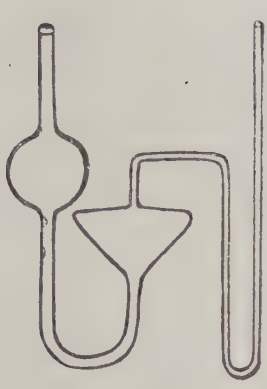


Fig. 5.

durch sich sowohl eine Sparung an Absorptionsflüssigkeit wie auch eine Vergrösserung der Absorptionsoberfläche ermöglichen liess (Fig. 5).

Nach einer Reihe von Vorversuchen, die hauptsächlich die Feststellung der für eine rasche Absorption erforderlichen Menge von kolloidalem Palladium bezweckten, wurden mit zwei Absorptionsflüssigkeiten noch die nachfolgenden Analysen bezw. Versuche ausgeführt. Die „Lösung A“ enthielt ein altes, selbst dargestelltes Palladiumpräparat, „die Lösung B“ ein von der chem. Fabrik Kalle & Co. in Biebrich a/Rh. bereitetes Palladiumsol, das sich auch bei diesen Versuchen besonders wirksam und dem Präparate eigener Darstellung erheblich überlegen zeigte.

Bei Ausführung der Analysen wurde, nachdem jedesmal der zu bestimmende Wasserstoff in die Absorptionspipette hinübergedrückt war, letztere zur Beschleunigung der Absorption zeitweise geschüttelt und die Zeit bestimmt, wenn die Gasreste konstantes Volum angenommen hatten. Da auch der verwendete Wasserstoff, wie bereits erwähnt, stets geringe Mengen Luft

enthielt, von welcher der Stickstoff unabsorbiert blieb, so wurde eine vollständige Absorption nie beobachtet. Waren die Gaspipetten ausser Gebrauch, so wurden dieselben verschlossen im Dunkeln aufbewahrt.

Als Sperrflüssigkeit in den zum Messen der Gase verwendeten Büretten diente Quecksilber, auf dem sich 1—2 ccm Wasser befanden. Die verwendeten Büretten und Pipetten wurden vor dem Gebrauch zur Entfernung von Luftbläschen gewöhnlich mit dem zu absorbierenden Gas oder Gasgemisch ausgewaschen bezw. die Absorptionsflüssigkeit mit letzterem gesättigt (A. Stock und C. Nielsen l. c.). Dies war besonders zu beachten für den Fall, dass nach Absorption des Wasserstoffs noch unabsorbierbare Gasreste vorhanden waren, da sonst bei der z. T. hohen Löslichkeit der in Frage kommenden Gasreste die Werte für H zu hoch ausgefallen wären. Um die Diffusion von Gasen in den Absorptionspipetten während der Absorption möglichst zu verhindern, wurde in der Reservekugel sämtlicher Pipetten die Oberfläche der Absorptionsflüssigkeit mit einer ungefähr 3 mm hohen Schicht flüssigen Paraffins bedeckt.

Versuche mit den Absorptionsflüssigkeiten A und B.

Die in der folgenden Versuchsreihe angeführten, vergleichenden Absorptionsversuche wurden, wie bereits erwähnt, mit 2 Absorptionsflüssigkeiten vorgenommen, deren Palladiumsole hinsichtlich Alter und Darstellung verschieden waren.

Lösung A war bereits am 17. III. 1909 mit 2,2155 gr eines 67,36 prozentigen, selbstbereiteten Palladiumpräparates (= 1,5 gr Pd), 2,74 gr Natriumpikrat (= 2,5 gr Säure) und 125 ccm Wasser, Lösung B dagegen erst am 12. IX. 1909 mit 2,44 gr eines 61,33 prozentigen,

von der chem. Fabrik Kalle & Co. in Biebrich a/Rh. dargestellten Präparates (= 1,5 gr Pd.), 2,74 gr Natriumpikrat (= 2,5 gr Säure) und 130 ccm Wasser bereitet worden.

Die beiden Lösungen unterschieden sich von den bisher verwendeten durch einen höheren Gehalt an Palladium.

Die Absorptionsversuche wurden bei Lösung A innerhalb 8 Monaten, bei Lösung B innerhalb von mehr als 3 Monaten von Zeit zu Zeit ausgeführt und die Absorptionszeiten ermittelt. Eine vollständige Absorption wurde weder bei den Wasserstoffbestimmungen, noch bei den übrigen Gasanalysen beobachtet, da Gase sich bekanntlich nicht völlig rein herstellen lassen. Zu den folgenden Bestimmungen kamen nur Gase zur Verwendung, deren Gehalt an fremden Gasen in der Regel nicht über 2 Vol. Prozent betrug. Letztere bestanden in wechselnden Mengen Luft, von welcher der Stickstoff unabsorbiert blieb.

Absorption von Wasserstoff:

Lösung A.

No.	Datum des Versuchs	Angewandter H ccm	Temper. und Druck	Absorptionsdauer für H: Min.	Nicht absorbierter Gasrest ccm	Absorbierter H ccm
1.	17. 3. 1909	20,0	17° 729 mm	33	0,1	19,9
2.	23. 3.	20,0	20° 730 mm	45	0,2	19,8
3.	24. 3.	30,0	13° 732 mm	30	0,15	29,85
4.	2. 8.	19,0	19° 736 mm	30 120	(1,2) 0,8	(17,8) 18,2
5.	10. 9.	20,0	23° 736 mm	45	0,4	19,6
6.	2. 11.	20,0	10° 739 mm	60 90	0,6 0,4	19,4 19,6

Lösung B.

No.	Datum des Versuchs	Angewandter H ccm	Temper. und Druck	Absorptionsdauer Min.	Nicht absorbierter Gasrest ccm	Absorbierter H: ccm
1.	13. 9. 1909	20	20° 735 mm	10	0,08	19,92
2.	14. 9.	20	18,5° 737 mm	10	0,08	19,92
3.	15. 9.	20	18° 739 mm	10	0,02	19,98
4.	16. 9.	20	18° 740 mm	10	0,08	19,92
5.	17. 9.	25,4	18° 740 mm	10	0,18	25,22
6.	18. 9.	21	18° 737 mm	10	0,15	20,85
7.	1. 11.	20	17° 740 mm	15	0,18	19,82
8.	27. 11.	20	16° 741 mm	20	0,4	19,6
9.	11. 12.	20	16° 738 mm	15	0,4	19,6
10.	11. 12.	11	16° 738 mm	20	0,2	10,8
11.	18. 12.	20	15° 723 mm	25	0,2	19,8
12.	18. 12.	20	15° 723 mm	25	0,15	19,85

Die Absorption wurde als beendigt angesehen, wenn zwei in Pausen von je 5—10 Min. vorgenommene Messungen des Gasrestes Volumkonstanz ergeben hatten.

In Versuch A_2 war, wie aus der längeren Absorptionszeit ersichtlich ist, nicht geschüttelt worden und in Versuch A_4 konnte aus äusseren Gründen nach 30 Min. nicht mehr geschüttelt und erst nach 2 Stunden abgelesen werden; gemäss Versuch A_5 war auch bei A_4 die Absorption nach längstens 45 Min. beendigt gewesen. Die Überlegenheit des Kalle'schen Präparates tritt in

den, um mehr als ein Drittel kürzeren Absorptionszeiten deutlich hervor.

In beiden Versuchsreihen macht sich eine allmähliche Abschwächung der katal. Wirkung durch die Verlängerung der Absorptionszeit bemerkbar.

Verhalten der Absorptionsflüssigkeit (A)

a) gegen Knallgas:

Nachdem bereits im 1. Teile dieser Arbeit die Knallgaskatalyse des flüssigen Palladiumhydrosols behandelt worden war, prüfte ich auch das Verhalten des Palladiumhydrosols gegen Knallgas in Gegenwart einer leicht reduzierbaren Substanz, wie sie als Natriumpikrat in der Absorptionsflüssigkeit (A) vorhanden ist. Hierbei war die Möglichkeit vorhanden, dass der vom Palladium absorbierte Wasserstoff, vielleicht ohne die normale Vereinigung mit Sauerstoff zu Wasser einzugehen, mehr oder minder vollständig auf den Nitrokörper reduzierend einwirken würde. Der Versuch wurde in der schon $4^{1}{}_{2}$ Monate gebrauchten Absorptionslösung A ausgeführt:

Der für den Versuch verwendete Wasserstoff enthielt 4,8 Vol.-Prozent, der Sauerstoff 1,8 Vol.-Prozent nicht absorbierbares Gas. Ein aus 20 ccm H und 10 ccm O bestehendes Gemisch (19^{0} 736 mm) wurde in die Pipette der Lösung A gegeben und zeitweise geschüttelt. Die Absorption verlief im Sinne der Knallgaskatalyse, jedoch auffallend langsam. Der Gehalt des nach 200 Min. noch unabsorbierten Gasrestes von 7,2 ccm an H und O wurde bestimmt und setzte sich aus 2 ccm O und 4 ccm H zusammen. Der unabsorbierbare Rest von 1,2 ccm bestand aus den Beimengungen der beiden Gase, berechnet für H = 0,84 ccm, für O = 0,16 ccm.

Wasserstoff und Sauerstoff sind also im Gasrest noch im Verhältnis von 2 : 1 wie im ursprünglichen Knallgas vorhanden. Daraus ergibt sich, dass die Absorptionsflüssigkeit das Knallgas zu Wasser katalysiert und das Pikrat nicht mit in Reaktion tritt. Denn wenn ein Teil des Wasserstoffs zur Reduktion des Pikrats gedient hätte, so könnte im oben erwähnten Gasrest nicht mehr das ursprüngliche Mischungsverhältnis der beiden Gase vorhanden sein, sondern ein Überschuss von Sauerstoff. Nur unter der wenig wahrscheinlichen Voraussetzung, dass die in der Absorptionsflüssigkeit vorhandenen Reduktionsprodukte der Pikrinsäure den Sauerstoff genau in demselben Verhältnis absorbieren, in welchem er im Knallgas vorhanden war, könnte das Mischungsverhältnis der beiden Gase während der Absorption konstant bleiben. Nachdem nun mit der Absorptionspipette A unterdessen weitere Wasserstoffbestimmungen ausgeführt und dadurch die Menge der Reduktionsprodukte noch vermehrt worden war, wurde im folgenden Versuch das Verhalten der Absorptionsflüssigkeit gegen Sauerstoff geprüft.

b) gegen Sauerstoff:

Im Anschluss an den Vorversuch sollte die Frage entschieden werden, ob reiner Sauerstoff (mit 1,3 Vol.-Prozent fremden Gasen) in Berührung mit der Absorptionsflüssigkeit etwa die Reduktionsprodukte der Pikrinsäure wieder zu oxydieren vermöchte.

20 ccm O (19° 729 mm) wurden deshalb in die Pipette der bereits reichlich Reduktionsprodukte enthaltenden Absorptionsflüssigkeit A übergeleitet und zeitweilig geschüttelt.

Das Volum blieb jedoch auch noch nach 30 Min. völlig unverändert.

Durch das Ausbleiben einer Absorption war bewiesen, dass durch die Absorptionsflüssigkeit Knallgas in Wasser übergeführt wird und daher der vom Palladium absorbierte Wasserstoff ausschliesslich mit dem vorhandenen Sauerstoff nicht aber mit dem Pikrat in Reaktion tritt.

c) gegen ein Gemisch von Äthylen und Wasserstoff:

Zur Beantwortung der Frage, ob die Absorptionsflüssigkeit mit einem Gemisch von C_2H_4 und H zusammengebracht den Wasserstoff zur Reduktion der Pikrinsäure absorbiert oder ob die Vereinigung des Äthylens mit Wasserstoff zu Äthan normal verläuft, wurde gleichfalls ein Versuch angestellt.

Ein Gemisch von 20 ccm C_2H_4 und 20 ccm H (19° 729 mm) wurde aus einer Gasbürette in die Absorptionspipette A übergeleitet, zeitweise geschüttelt und das absorbierte Gas durch mehrmaliges Zurückleiten in die Gaspipette bestimmt:

Zeit:	30'	50'		14 h
katal. ccm Gasgemisch:	8	18,8	(19° 729 mm)	16,2 (20° 745 mm)

Die Katalyse ging auch hier sehr langsam vor sich. Beim Verbringen des Gasrestes (16,2 ccm bei 20° 745 mm) in die Bromwasserpipette waren nach 3 und 6 Min. 8 ccm desselben absorbiert. Demnach verläuft auch hier die Katalyse im Sinne der Äthanbildung. Das Zurückgehen des Volums während der Nacht von 21,2 ccm (red. 18,5 ccm, 0° 760 mm) auf 16,2 ccm (14,4 bei 0° 760 mm) ist auf die hohe Löslichkeit und die dadurch bedingte Diffusibilität des Äthans zurückzuführen.

Aus den letzten 3 Versuchen geht hervor, dass, solange die Bedingungen hiezu vorhanden sind, immer zuerst die Gaskatalyse erfolgt.

Wasserstoffbestimmung in Gasgemischen.

I. Wasserstoff und Sauerstoff.

Bei diesen, mit der bereits 3 Monate alten Lösung B ausgeführten Analysen wurde der Sauerstoff vorher mittels alkalischer Pyrogallollösung absorbiert:

Datum des Versuchs	Vol. des Gasgemisches ccm	Temper. und Druck	Absorbierter O ccm	Absorptionsdauer für H Min.	Absorbierter H ccm	Nichtabsorb. Gasrest ccm
4. 12. 1909	O 10,2 H 20,0	19° 720 mm	9,8	30	19,2	0,8
11. 12. 1909	H 15,0 O 20,8	18° 745 mm	20,4	30	14,6	0,8

Die beiden Gase enthielten je 2 Vol.-Prozent nicht absorbierbare Beimengungen.

II. Wasserstoff und Stickstoff.

Lösung A.

No.	Datum des Versuchs	Vol. des Gasgemisches ccm	Temper. und Luftdruck	Dauer der Absorption für H Min.	Nichtabsorbierter Gasrest ccm	Absorbierter H ccm
1.	3. 8. 1909	N 24,4 H 4,6	17° 737 mm	70	24,2	4,8
2.	15. 9.	N 9,0 H 9,0	18° 739 mm	50 180	9,3 9,1	8,7 8,9
3.	16. 9.	N 24,0 H 6,0	19° 739 mm	45 70	24,3 24,1	5,7 5,9
4.	16. 9.	N 27,0 H 3,0	19° 739 mm	35 50	27,2 27,1	2,8 2,9

Lösung B.

1.	15. 9. 1909	H 9,0 N 9,0	18° 739 mm	15	9,2	8,8
2.	16. 9.	H 6,0 N 24,0	19° 739 mm	10 20	24,15 24,05	5,85 5,95
3.	16. 9.	H 3,0 N 27,0	19° 739 mm	10 22	27,2 27,15	2,8 2,85

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, giebt die bereits 6 Monate gebrauchte Absorptionsflüssigkeit A noch immer brauchbare Resultate, wenn auch die Absorptionsdauer eine ziemlich grosse ist. Ein Vergleich zwischen den durch Schütteln beschleunigten Versuchen A_3 und A_4 und dem in der Ruhe vor sich gegangenen Vers. A_2 zeigt, dass die Absorption erheblich beschleunigt werden kann. Bedeutend schneller vollzog sich dieselbe bei der Lösung B.

Infolge des schwankenden Gehaltes des Wasserstoffs an fremden Gasen differieren die Wasserstoffbestimmungen um 0,05—0,2 ccm mit dem theoretischen Wert.

III. Wasserstoff und Luft.

Die Bestimmung des Wasserstoffs erfolgte wiederum nach vorhergehender Absorption des Sauerstoffs mittels alkalischer Pyrogallollösung.

Lösung A.

Datum des Versuchs	Vol. des Gasgemisches ccm	Temper. und Druck	Absorbiert. O ccm	Absorptionsdauer Min.	Absorbiert. H ccm	Nichtabsorbierter Gasrest = N ccm
16. 9. 1909	H 10 Luft 30	19° 739 mm	5,8	60	9,8	24,4
Lösung B.						
16. 9. 1909	H 10 Luft 30	19° 740 mm	6	20	9,8	24,2

IV. Wasserstoff uud Kohlenoxyd.

Da nach den mit der Lösung A_1 ausgeführten Vorversuchen (s. 3. Teil) das Kohlenoxyd — jedenfalls infolge seiner schwachen antikatalytischen Wirkung — in Gemischen von H u. CO die Absorption des H merklich verzögert, so wurde in der Folge das CO vorher mittelst ammoniakalischer Kupferchlorürlösung absorbiert und dann erst der Gasrest in die Wasserstoffabsorptionspipette übergeleitet. Das für die folgenden Versuche verwendete Kohlenoxyd enthielt 1,5 Vol.-Prozent fremde Gase.

Lösung A.

Datum des Versuchs	Vol. des Gasgemisches ccm	Temper. und Druck	Absorbiert. CO ccm	Absorptionsdauer für H Min.	Absorbiert. H ccm	Nichtabsorbierter Gasrest = CO ccm
17. 9. 1909	H 15 CO 15	19° 740 mm	14,8	180	14,8	0,4

Lösung B.

17. 9. 1909	H 15 CO 15	19° 740 mm	14,8	25	14,9	0,3

V. Wasserstoff, Kohlenoxyd und Stickstoff.

Im Gasgemisch wurde zuerst das Kohlenoxyd und dann der Wasserstoff bestimmt.

Lösung A.

Datum des Versuchs	Vol. des Gasgemisches ccm	Temper. und Druck	Absorbiertes CO ccm	Absorptionsdauer für H Min.	Absorbierter H ccm	Nichtabsorbierter Gasrest = N ccm
18. 9. 1909	CO 10 H 10 N 10	18° 737 mm	9,7	110	10,1	10,2

Lösung B.

18. 9. 1909	CO 10 H 10 N 10	18° 737 mm	9,6	25	10,1	10,3

VI. Wasserstoff, Kohlenoxyd und Luft.

In dem bereiteten Gasgemisch wurden zuerst O, dann CO und zuletzt H durch Absorption bestimmt.

Lösung A.

Volum des Gasgemisches ccm	Temper. und Druck	Absorbierter O ccm	Absorbiertes CO ccm	Absorptionsdauer für H Min.	Absorbierter O ccm	Nichtabsorbierter Gasrest N ccm
CO 10 Luft 10 H 10	18° 737 mm	2	9,6	80	10,1	8,3

Lösung B.

CO 10 Luft 10 H 10	18° 737 mm	2	9,8	20	9,9	8,3

VII. Wasserstoff und ungesättigte, gasförmige Kohlenwasserstoffe.

Mit Rücksicht auf den Umstand, dass sowohl flüssiges Palladiumsol (vgl. 4. Teil) wie auch Natriumpikratpalladiumhydrosollösung (vgl. diesen Teil Vers. IV. c) auf Gemische ungesättigter Kohlenwasserstoffe und Wasserstoff einwirken, müssen vor der Bestimmung des Wasserstoffs ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit rauchender Schwefelsäure oder Bromwasser entfernt werden. Letzteres Absorptionsmittel wurde auch bei einer später folgenden Analyse von Leuchtgas gewählt, da durch

dasselbe zugleich ev. vorhandene, antikatalytisch wirkende, schwefel-, phosphor- oder arsenhaltige, gasförmige Verbindungen oxydiert und unschädlich gemacht werden. Zur Entfernung mitgehender, geringer Mengen von Brom wurde das Gasgemisch jedesmal mit 1—2 ccm verd. Kalilauge, welche in die Quecksilber als Sperrflüssigkeit enthaltende Bürette gesaugt worden war, kurze Zeit geschüttelt.

VIII. Wasserstoff und gesättigte, gasförmige Kohlenwasserstoffe (Äthan).

Für die Versuche zur Bestimmung von Wasserstoff neben Kohlenwasserstoffen wurde als Repräsentant dieser Reihe das nach den Versuchen in Teil 3 leicht zugängliche, hochprozentige Äthan gewählt. Infolge seiner nicht unbeträchtlichen Löslichkeit musste die Absorptionsflüssigkeit vor der Analyse mit dem äthanhaltigen Gasgemisch durch längeres Stehen und zeitweiliges Schütteln vollständig gesättigt werden.

Lösung A.

Datum des Versuchs	Vol. des Gasgemisches ccm	Temper. und Druck	Absorptionsdauer für H Min.	Absorbierter H ccm	Nichtabsorbiert. Gasrest-Äthan ccm
18. 9. 1909	H 10 C_2H_6 10	18° 737 mm	65	10,1	9,9

Lösung B.

18. 9. 1909	H 10 C_2H_6 10	18° 737 mm	20	10,2	9,8

IX. Wasserstoff, Äthan und Stickstoff.

Lösung A.

Datum des Versuchs	Vol. des Gasgemisches ccm	Temper. und Druck	Absorptionsdauer Min.	Absorbierter H ccm	Nichtabsorbiert. Gasrest C_2H_6 + N ccm
20. 9. 1909	H 10 C_2H_6 10 N 10	18° 738 mm	105	10	20
9. 11.	H 10 C_2H_6 8,8 N 10,2	17° 743 mm	85	10	19

Lösung B.

20. 9. 1909	H 10 C_2H_6 10 N 10	18° 738 mm	20	10,2	19,8
9. 11.	H 10,6 C_2H_6 9,2 N 10,4	17° 743 mm	31	10,5	19,7

X. Wasserstoff, Äthan und Luft.

Lösung A.

Datum des Versuchs	Vol. des Gasgemisches ccm	Temper. und Druck	Absorbierter O ccm	Absorptionsdauer für H Min.	Absorbierter H ccm	Nichtabsorbierter Gasrest - C_2H_6 + N ccm
20. 9. 1909	Luft 20 H 10 C_2H_6 10	18° 738 mm	4	90	10,1	25,9

Lösung B.

20. 9. 1909	Luft 20 H 10 C_2H_6 10	18° 738 mm	4	30	10,2	25,8

XI. Wasserstoff, Äthan und Kohlenoxyd.

Das für die beiden folgenden Analysen verwendete Kohlenoxyd enthielt 2 Vol. Prozent fremde Gase.

Lösung A.

Datum des Versuchs	Vol. des Gasgemisches	Temper. und Druck	Absorbiertes CO ccm	Absorptionsdauer für H Min.	Absorbierter H ccm	Nichtabsorbierter Gasrest = C_2H_6 ccm
4. 11. 1909	CO 10 H 10 C_2H_6 10	16° 739 mm	10	80	10,4	9,6

Lösung B.

4. 11. 1909	CO 10 H 10 C_2H_6 10	15° 739 mm	10	25	10,2	9,8

XII. Wasserstoffbestimmung im Leuchtgas.

Schliesslich wurden mit der nun 3 Monate alten Lösung B zwei Wasserstoffbestimmungen im Erlanger Leuchtgas — nach vorhergehender Absorption des Kohlendioxyds mit Kalilauge, der ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit Bromwasser, des mitgerissenen Bromdampfes mit Kalilauge, des Sauerstoffs mit alkal. Pyrogallollösung und des Kohlenoxyds mit ammoniakal. Kupferchlorürlösung — in der Absicht vorgenommen, die Absorptionsmethode auch in dieser Richtung zu erproben; deshalb war auch der hauptsächlich aus Methan und wenig Stickstoff bestehende, nicht absorbierte Gasrest nicht weiter analysiert worden. Die betr. Absorptionsflüssigkeiten waren auch hier jedesmal mit dem zur Absorption gelangenden Gasgemisch gesättigt worden. Die Absorption muss der Reihe nach mit den oben angegebenen Absorptionsflüssigkeiten vor sich gehen, da

beispielsweise im Falle einer, unmittelbar vor der Bromwasserpipette erfolgenden Benützung der ammoniakal. Kupferchlorürlösung durch die Einwirkung des Broms auf Ammoniak neben Bromammonium auch Stickstoff entstehen würde und eine, die Analyse störende Volumvermehrung einträte. Es ergaben sich folgende Resultate:

Datum des Versuchs	Volum des angew. Leuchtgases: ccm	Temp. und Druck	absorbiertes CO_2 ccm	absorb. CnH_2n ccm	Absorb. O ccm	Absorb. CO ccm	Absorptionsdauer für H Min.	Absorbierter H ccm	Nicht abs. Gasrest $= CH_4 + N$ ccm
4.12.1909.	40	19° 720 mm	1,0	2,0	0,2	5,8	35	18,7	12,3
7.12.	50	21° 724 mm	1,4	3,0	0,2	6,8	35	24,0	14,6

In Vol. Proz.	CO_2	CnH_2n	O	CO	H	CH_4+N
I.	2,5	5,0	0,5	14,5	46,75	30,7
II.	2,8	6,0	0,4	13,6	48,0	29,2.

Zum Schlusse sei noch bemerkt, dass die Haltbarkeit der Natriumpikratpalladiumhydrosollösung auch durch tagelanges Stehen an der Luft in ihrer Wirkung nicht beeinträchtigt wird. 9 ccm einer im Gewichtsverhältnis der Absorpstionslösung B bereiteten Mischung absorbierte, nach 4tägigem Stehen an der Luft in das mit Gasbürette verbundene, mit Wasserstoff gefüllte Schüttelrohr gebracht, noch in folgender Geschwindigkeit:

Zeit in Min.: 2 4 6

katal. ccm H: 10,8 24,8 43,6 (18,5° 739 mm)

Erst nach 2wöchigem Verweilen an der Luft hatte sich Palladium in geringer Menge ausgeschieden.

Vorliegende Arbeit wurde im W.-S. 1908/09, Ende S.-S. 1909 und Anfang W.-S. 1909/10 im pharmazeutisch-chemischen Institut der Universität Erlangen ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. C. Paal, möchte ich auch an dieser Stelle für die liebenswürdige Unterstützung durch Überlassung des Materials, für das jederzeit bekundete, rege Interesse und die wertvollen Ratschläge meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Curriculum vitae.

Verfasser dieser Arbeit wurde geboren am 21. November 1880 zu Oberkotzau als Sohn des k. Bahnmeisters Andreas Hartmann und dessen Ehefrau Johanna, geb. Kammerer. Nach vierjährigem Besuch der Volksschule und Absolvierung der 6. Gymnasialklasse am k. hum. Gymnasium bei St. Anna in Augsburg widmete er sich in Erlangen, Cochem a/M. und Hamburg dem Apothekerberufe und leistete, bevor er die Universität bezog, 1903/04 in Erlangen das 1. Halbjahr seiner Militärpflicht ab. Nachdem er im Mai 1906 an der k. Universität Erlangen das pharmaz. Approbationsexamen bestanden hatte, oblag er am chem.-pharm. Institut daselbst dem Studium der Chemie und Nahrungsmittelchemie. Im November 1906 bezw. März 1907 legte er das chem. Verbandsexamen ab und genügte hierauf dem 2. Halbjahre seiner Militärpflicht als Einj.-Freiw.-Apotheker. Im Juli 1909 bestand er als Privatstudierender am k. hum. Gymnasium Fürth das Absolutorium und im Dezember 1909 das Hauptexamen für Nahrungsmittelchemiker. Seit November 1909 befindet er sich als wissenschaftl. Hilfsarbeiter am k. Untersuchungsamt Erlangen.